

SÉRIE A : N° 1567

N° D'ORDRE :

2433

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. ROUSSET

Agrégé de l'Université,
Assistant à la Faculté des Sciences de Montpellier.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE DE LA LUMIÈRE : EFFET CABANNES-DAURE, OPALESCENCE CRITIQUE DES MÉLANGES BINAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1935** devant la Commission d'examen.

19 JUIN 1935
MM. COTTON..... *Président.*
CH. FABRY..... } *Examineurs.*
E. DARMOIS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

SÉRIE A : N° 1567

N° D'ORDRE :

2433

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. ROUSSET

Agrégé de l'Université,
Assistant à la Faculté des Sciences de Montpellier.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE DE LA LUMIÈRE : EFFET CABANNES-DAURE, OPALESCENCE CRITIQUE DES MÉLANGES BINAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1935** devant la Commission d'examen.

19 JUIN 1935

MM. COTTON..... *Président.*

CH. FABRY..... } *Examineurs.*

E. DARMOIS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires

{ H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Émile PICARD.
Rémy PERRIER.

Léon BRILLOUIN.
GOURSAT.
WALLERANT.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.

AUGER.
BLAISE.
DANGEARD.
JANET.
LESPIEAU.
MARCHIS.
MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND..... T Chimie biologique.
M. CAULLERY..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN..... T Chimie générale.
Émile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique
Jean PERRIN..... T Chimie physique.
H. ABRAHAM..... T Physique.
E. CARTAN..... T Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD..... T Physiologie végétale.
L. LAPICQUE..... T Physiologie générale.
E. VESSIOT..... T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
A. COTTON..... T Recherches physiques.
J. DRACH..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Charles FARRY.... T Physique.
Charles PÉREZ.... T Zoologie.
Léon BERTRAND.. T Géologie structurale et géologie appliquée.
P. PORTIER..... T Physiologie comparée.
E. RABAUD..... T Biologie expérimentale.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
Paul MONTEL..... T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
P. WINTREBERT.. T Anatomie et histologie comparées.
L. BLARINGHEM.. T Botanique.
O. DUBOSCQ..... T Biologie maritime.
G. JULIA T Application de l'analyse à la Géométrie.
C. MAUGUIN..... T Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY.. Pétrographie.
H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY..... T Calcul différentiel et calcul intégral.
L. LÉTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH... T Physique théorique et physique céleste.
G. BRUHAT..... Physique.
E. DARNOIS..... Physique.
A. DEBIERNE..... T Radioactivité.

A. DUFOUR..... T Physique. (P. C. B.).
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND. T Botanique (P. C. B.).
M. JAVILLIER.... Chimie biologique.
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
ROBERT-LÉVY.... Zoologie.
F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Henri VILLAT.... T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... T Géologie.
P. PASCAL..... T Chimie minérale.
M. FRÉCHET..... T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
E. ESCLANGON... T Astronomie.
M^{me} RAMART-LUCAS T Chimie organique.
H. BÉGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale.
FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER..... Physique (P. C. B.).
De BROGLIE..... T Théories physiques.
CHRÉTIEN..... Optique appliquée.
P. JOB..... Chimie générale.
LABROUSTE..... Physique du Globe.
PRENANT..... Zoologie.
VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale.
BOHN..... Zoologie (P. C. B.).
COMBES..... Botanique.
GARNIER..... Calcul différentiel.
PÉRES..... Mécanique des fluides.
HACKSPILL..... Chimie (P. C. B.).
LAUGIER..... Physiologie générale.
TOUSSAINT..... Technique Aéronautique.
M. CURIE..... Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD..... T Hautes températures.
CHAZY..... T Mécanique rationnelle.
GAULT..... Chimie (P. C. B.).
CROZE..... Physique.
DUPONT..... T Théories chimiques.
LANQUINE..... Géologie.
VALIRON .. Mathématiques

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A Monsieur JEAN CABANNES,
Membre correspondant de l'Institut,
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Hommage respectueux et reconnaissant.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE
DE LA LUMIÈRE :
EFFET CABANNES-DAURE,
OPAESCENCE CRITIQUE
DES MÉLANGES BINAIRES.

A. ROUSSET

Agrégé de l'Université,

Assistant à la Faculté des Sciences de Montpellier.

PRÉFACE

C'est en analysant la lumière diffusée par les *liquides* que Raman découvrit les radiations secondaires dont on désigne l'ensemble sous le nom de « spectre Raman de vibration » et que Cabannes et Daure constatèrent l'existence d'un spectre continu, peu dispersé de part et d'autre de la raie excitatrice (effet Cabannes-Daure). Or il existe entre ces deux spectres une différence fondamentale. En effet le spectre Raman varie peu suivant l'état physique du corps diffusant à tel point que, de l'étude des spectres de diffusion des liquides, on peut déduire la symétrie et les fréquences des oscillations atomiques dans la molécule. Au contraire, l'élargissement d'une raie spectrale par diffusion dans un liquide est un phénomène bien différent du spectre discontinu de rotation qu'on observe par diffusion dans les gaz.

On ne pourra donc préciser l'origine des radiations de l'effet Cabannes-Daure qu'après une étude expérimentale

très complète. En effet, dans un liquide, aux rotations des molécules, qui sont encore possibles, s'ajoutent d'autres causes d'élargissement. On doit, par exemple, tenir compte des chocs directs entre molécules. Il faut aussi prévoir une diffusion supplémentaire due aux fluctuations du champ moléculaire de Rocard, diffusion que l'agitation thermique étale en un spectre continu, de part et d'autre de la raie excitatrice. Enfin, dans l'hypothèse même d'un spectre de rotation non résolu, il faudra par une étude des fluctuations d'orientation des molécules à l'état liquide, interpréter les écarts entre mes résultats expérimentaux et la théorie des spectres de rotation dans les gaz.

On sait d'autre part que la théorie du champ moléculaire de Rocard est susceptible de vérifications expérimentales dans le domaine de l'opalescence critique : j'ai été ainsi amené à mesurer le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par les mélanges binaires au voisinage de leur température de miscibilité complète. Mais la lecture des recherches théoriques et expérimentales, qui ont suivi le mémoire classique d'Einstein de 1910, m'a montré la nécessité d'une étude expérimentale plus étendue de l'opalescence. La formule d'Einstein-Smoluchowski donnerait une opalescence infinie au point critique ; les formules ultérieures d'Ornstein et Zernike, précisées par Placzek, ainsi que les formules de Rocard échappent à cette impossibilité, mais elles conduisent à des lois de variation de l'opalescence avec la longueur d'onde et avec l'angle de diffusion tout à fait différentes et susceptibles heureusement de vérifications expérimentales. L'exposé critique de ces théories et des résultats expérimentaux, d'ailleurs peu nombreux et contradictoires, qui ont précédé mes recherches, fera ressortir l'intérêt des résultats actuels sur l'opalescence des mélanges binaires.

Ces recherches ont été faites au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Montpellier.

Je suis heureux d'exprimer ma reconnaissance à

M. J. Cabannes qui m'a cordialement accueilli dans son laboratoire, qui s'est particulièrement intéressé à mon travail et qui m'a aidé de ses précieux conseils.

Je remercie M. Y. Rocard de l'intérêt qu'il m'a témoigné et de ses nombreux encouragements.

PREMIÈRE PARTIE

EFFET CABANNES-DAURE

CHAPITRE PREMIER

Considérations théoriques sur l'élargissement d'une raie spectrale par diffusion dans un liquide.

1. La diffusion moléculaire dans les gaz. — Si l'on éclaire un gaz par un faisceau de lumière monochromatique et si l'on analyse, avec un spectrographe, les radiations diffusées dans une direction normale au faisceau incident, on trouve :

1^o une raie de même longueur d'onde que la radiation excitatrice entourée de raies moins intenses qui constituent le spectre de rotation pure ;

2^o des raies Raman dont les différences de fréquences avec la raie-excitatrice correspondent aux fréquences des oscillations fondamentales des atomes dans la molécule ; certaines d'entre elles peuvent être entourées des raies plus faibles d'un spectre de rotation-vibration.

C'est l'intensité et l'état de polarisation de l'ensemble constitué par la raie non changée de longueur d'onde et par le spectre de rotation pure que les premiers physiciens qui ont étudié la diffusion moléculaire, ont comparé aux résultats de la théorie classique. En supposant les molécules immobiles, mais orientées au hasard, cette théorie nous montre que la lumière diffusée à même longueur d'onde que la lumière incidente et qu'elle comprend deux parties :

1^o une partie due aux fluctuations de densité; elle est complètement polarisée; nous l'appellerons encore diffusion cohérente;

2^o une partie due aux fluctuations d'anisotropie; elle est presque complètement dépolarisée ($\rho = \frac{6}{7}$ si la lumière incidente est naturelle).

Si maintenant nous supposons nos molécules animées d'un mouvement de rotation, une partie seulement de la diffusion anisotrope aura même longueur d'onde que la radiation excitatrice (et que la diffusion cohérente): c'est la branche Q; la plus grande partie va apparaître sous forme de raies de rotation de part et d'autre de la raie fondamentale: ce sont les branches P et R ⁽¹⁾. La théorie classique nous donne encore l'intensité relative des branches P, Q et R dans le cas d'une molécule diatomique présentant une fréquence de rotation [2].

Manneback [3] a calculé, à partir de la formule de dispersion de Kramers-Heisenberg l'intensité et l'état de polarisation des raies de rotation pour les molécules diatomiques: dans le cas de l'hydrogène, les résultats sont en bon accord avec les mesures de Bhagavantam [4].

Enfin Placzek et Teller [5] ont calculé l'intensité des raies de rotation pour les molécules polyatomiques qui ont un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2 et que nous appellerons « toupies symétriques ». Nous utiliserons par la suite les résultats de leurs calculs relatifs à la répartition des intensités dans les branches de rotation non résolues. Leur analyse du spectre de rotation pure de l'ammoniac est en bon accord avec leurs résultats expérimentaux [6].

(¹) Les expressions « branches P et R » sont ici, comme dans tout ce mémoire, des notations rapides pour désigner *toutes* les raies de chacune des ailes du spectre de rotation pure; elles ne présument rien sur les transitions qui leur ont donné naissance (voir § 3).

2. La diffusion moléculaire dans les liquides : effet Cabannes-Daure. — Dans les spectres de diffusion moléculaire des liquides, la raie excitatrice est entourée d'un spectre continu d'intensité et d'étendue variables suivant les corps ; c'est l'effet Cabannes-Daure [7]. Ce spectre, d'intensité rapidement décroissante à mesure qu'on s'éloigne de la raie diffusée sans changement de longueur d'onde (raie fondamentale ou de Lord Rayleigh) peut s'étendre sur plusieurs dizaines d' $\text{\AA}$, généralement plus loin du côté des grandes longueurs d'ondes. Sa largeur, mesurée par la différence entre le nombre d'ondes au centimètre de la raie excitatrice et celui de la limite du spectre continu du côté des grandes longueurs d'ondes, peut atteindre 200 cm^{-1} (benzène). Il est presque complètement dépolarisé tandis que l'état de polarisation de la raie fondamentale est très variable avec les corps.

L'origine de ce fond continu a été attribuée à différents phénomènes : rotation des molécules, chocs et fluctuations du champ moléculaire.

Pour Raman et ses collaborateurs [8] [9], ce spectre est formé par l'ensemble des raies de rotation non résolues ; ils expliquent ainsi la dissymétrie, le facteur de dépolarisation élevé, et la forte intensité pour certains liquides très anisotropes (benzène, sulfure de carbone).

Cabannes et Rocard [2] ont rapproché ces radiations de celles que donnerait la théorie de l'élargissement des raies par les chocs : l'effet d'un choc sur un centre émetteur se traduisant par une variation brusque de l'amplitude et de la phase du train d'ondes émis, la représentation de ces variations par des séries de Fourier montre que le phénomène équivaut bien à un élargissement des raies. Cabannes et Rocard ont fait intervenir aussi, outre les variations brusques, non périodiques, créées par des chocs directs des molécules, les fluctuations du champ moléculaire provoquées par les mouvements des molécules voisines : en effet, l'amplitude et la direction du moment électrique induit dans une

molécule par le champ provenant de la polarisation des molécules voisines doivent varier suivant les positions et les orientations de celles-ci.

3. **Spectres Raman de rotation.** — Cabannes et Rocard ont calculé, dans la théorie classique, l'intensité et l'état de polarisation des radiations diffusées par une molécule diatomique qui tourne avec une fréquence ν . Soit N la fréquence de la radiation excitatrice ; les deux raies de rotation de fréquences $N \pm 2\nu$, qui apparaissent de part et d'autre de la raie Rayleigh, ont un facteur de dépolarisation égal à $\frac{6}{7}$; leur intensité globale est égale aux $\frac{3}{4}$ de la diffusion d'anisotropie d'une molécule supposée immobile. Mais les rotations des molécules se produisent avec des fréquences différentes qui se distribuent autour d'une fréquence optimum ν_m qu'on obtient en écrivant que l'énergie cinétique de rotation $\frac{1}{2}$

$I(2\pi\nu_m)^2$ est égale à $\frac{kT}{2}$ (I , moment d'inertie ; $k = 1,372 \times 10^{-16}$ ergs ; T , température absolue). La distance des maxima d'intensité des branches P et R est donc égale à $\frac{2}{\pi c} \sqrt{\frac{kT}{I}} \text{ cm}^{-1}$ ($c = 3 \times 10^{10} \text{ cm}$), soit 42 cm^{-1} si $I = 100 \times 10^{-40} \text{ g} \times \text{cm}^2$.

Dans la théorie quantique, on considère le phénomène de la diffusion de la lumière comme une succession de deux sauts électroniques simples, $m \rightarrow p \rightarrow n$, absorption du quantum suivi de réémission. Si l'énergie de rotation a repris alors sa valeur primitive les états m et n coïncident et la radiation est diffusée sans changement de longueur d'onde ; dans le cas contraire, les états m et n sont différents bien qu'appartenant au même niveau électronique et l'on observe la diffusion d'une radiation de fréquence $N \pm \nu$. La fréquence ν , comme d'ailleurs toute fréquence du spectre moléculaire, est obtenue comme différence de deux termes

énergétiques. Pour une molécule diatomique, l'énergie de rotation est liée au quantum j par la relation

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) = B j(j+1)$$

(h , constante de Planck).

A chaque saut, s'applique la règle de sélection $\Delta j = \pm 1$; il en résulte, pour la diffusion, la règle de sélection $\Delta j = 0 \pm 2$. Les transitions $\Delta j = 0$ fournissent la branche Q; les transitions $\Delta j = \pm 2$ correspondent aux branches P et R. Les différentes fréquences des raies du spectre Raman de rotation d'une molécule diatomique sont données par

$$N \pm \frac{E_{j+2} - E_j}{h} = N \pm 2 \frac{B}{h} (2j+3).$$

Pour l'état de polarisation et l'intensité globale des deux branches P et R, la théorie quantique de Manneback conduit aux mêmes résultats que la théorie classique de Cabannes et Rocard. Pour des valeurs élevées de j , on peut poser que l'intensité de la raie Raman négative correspondant à la transition $j \rightarrow j+2$ est proportionnelle au nombre de molé-

cules $(2j+1)e^{-\frac{Bj(j+1)}{kT}}$ dont le quantum de rotation est égal à j tandis que l'intensité de la raie positive correspondante est proportionnelle au nombre de molécules

$(2j+5)e^{-\frac{B(j+2)(j+3)}{kT}}$ dont le quantum de rotation est égal à $j+2$. Il en résulte une dissymétrie entre les deux branches négative (ou branche P) et positive (ou branche R), la branche P étant la plus intense.

Dans les molécules « toupies symétriques », l'énergie de rotation qui dépend de deux nombres quantiques, j et m , est donnée par

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{j(j+1)}{A} - \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right) m^2 \right)$$

(C , moment d'inertie autour de l'axe de symétrie; A , moment d'inertie autour d'un axe perpendiculaire; m varie de $-j$ à $+j$). Mais ici, à chacun des sauts électroniques, peuvent correspondre les transitions $\Delta j = 0, \pm 1$: on doit donc trouver les raies Raman de rotation dues aux transitions $\Delta j = \pm 1, \pm 2$.

La superposition de ces différentes branches de rotation et la valeur élevée des moments d'inertie des molécules polyatomiques rendent impossible, en général, la résolution de tels spectres. Aussi Placzek et Teller ont-ils donné les courbes de répartition des intensités pour quelques valeurs

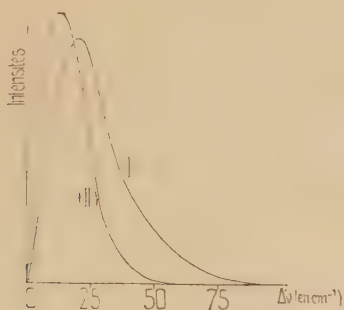


Fig. 1.

remarquables du rapport $\frac{C}{A}$ des deux moments d'inertie principaux. Dans la suite de notre exposé nous utiliserons les courbes théoriques de ces deux auteurs, relatives à la molécule plane (benzène), $\frac{C}{A} = 2$, et à la molécule triatomique linéaire (sulfure de carbone), $\frac{C}{A} = 0$. En adoptant pour A les valeurs suivantes: $92 \times 10^{-40} \text{ g} \times \text{cm}^2$ pour le benzène [10] et $242 \times 10^{-40} \text{ g} \times \text{cm}^2$ pour le sulfure de carbone [19], l'étalonnage en cm^{-1} de l'axe des abscisses conduit aux

courbes représentatives de la figure 1 pour les branches P et R supposées symétriques.

Dans le spectre Raman de rotation du benzène (courbe 1, fig. 1) les maxima sont à 21 cm^{-1} de la raie fondamentale et le spectre est pratiquement limité à 100 cm^{-1} ; avec le sulfure de carbone (courbe II, fig. 1) les maxima sont à 13 cm^{-1} de la raie fondamentale et le spectre ne s'étend pas au delà de 60 cm^{-1} . Plus généralement, pour une même valeur du rapport $\frac{C}{A}$, la distance des maxima, comme l'étendue du spectre de rotation, varie en raison inverse de la racine carrée du moment d'inertie.

Enfin pour ces deux modèles de molécules « toupies symétriques », l'intensité globale des branches P et R est encore égale aux $\frac{3}{4}$ de l'ensemble de la diffusion anisotrope.

4. Diffusion par le champ moléculaire. — Le rôle du champ moléculaire dans la diffusion de la lumière par un fluide quelconque a été très bien analysé par Rocard [11].

Rappelons que dans la théorie classique de la diffusion moléculaire de la lumière on ajoute au champ électrique extérieur le champ produit par la polarisation électrique de toutes les autres molécules du liquide. On partage ces molécules en deux groupes en traçant autour de la molécule diffusante une certaine sphère d'un rayon assez grand pour contenir beaucoup de molécules mais petit devant la longueur d'onde (sphère de Lorentz). L'ensemble des molécules extérieures donne le *champ de polarisation* classique : c'est généralement le seul qu'on ajoute au champ extérieur pour calculer l'intensité de la raie Rayleigh, mais les doublets intérieurs à la sphère de Lorentz agissent et créent le *champ moléculaire*.

Dans le calcul du champ produit par la polarisation électrique des molécules du liquide, la répartition des molécules en deux groupes au moyen de la sphère de Lorentz

n'est qu'un artifice commode. Cependant la diffusion due au champ de polarisation classique et celle due au champ moléculaire se distinguent par leurs fréquences; en effet, le champ de polarisation classique, qui est *constant*, intervient seul dans l'intensité de la raie Rayleigh non changée de longueur d'onde, le champ moléculaire, *essentiellement variable*, va intervenir dans l'élargissement. Les effets des deux champs sont donc nettement séparés par un spectroscopie.

Rocard calcule la diffusion due au champ moléculaire en remarquant que chacun des doublets intérieurs à la sphère de Lorentz se compose d'un terme constant, parallèle à la vibration lumineuse incident, qui donne *le champ moléculaire d'hétérogénéité*, et d'un terme variable, qui donne *le champ moléculaire d'anisotropie*; ce second terme est dû à la partie anisotrope, orientée de façon quelconque, du moment de la molécule et à la partie variable du champ excitateur, c'est-à-dire au champ moléculaire lui-même ⁽¹⁾.

Remarquons que le champ moléculaire d'hétérogénéité serait nul pour une structure en pile de boulets comme pour toute structure isotrope du liquide. Dans les liquides, ce qui affaiblit le champ moléculaire, c'est qu'on est près de la structure isotrope; seule reste la partie due aux écarts à partir de la structure isotrope, écarts produits par les mouvements d'agitation thermique des molécules. Dans les gaz parfaits, ce qui l'annule, c'est que les molécules sont trop éloignées les unes des autres.

Pour caractériser la diffusion due au champ moléculaire, nous pouvons utiliser les deux paramètres suivants (qui,

(1) L'action des doublets induits par le champ moléculaire lui-même dans les molécules intérieures à la sphère de Lorentz, peut être négligée dans une première approximation. A partir des calculs de Rocard, j'ai vérifié que la diffusion due à ces doublets ne représente qu'environ 5 o/o de la diffusion due à la partie anisotrope de la molécule, et cela, quelle que soit la valeur de l'anisotropie.

pour la raie non changée de longueur d'onde, suffiraient à définir complètement la diffusion moléculaire) : la *constante de Lord Rayleigh*, R et le *facteur de dépolarisation* ρ . Le liquide O étant éclairé par un faisceau $x'x$ de lumière monochromatique naturelle, on observe dans la direction Oy normale aux rayons incidents à travers un nicol. Si on ne reçoit que les radiations diffusées par le champ moléculaire, chaque centimètre cube du liquide apparaît comme une source d'intensité maximum I , lorsque la vibration que transmet le nicol est normal au rayon incident Ox , comme une source d'intensité minimum i lorsque la vibration transmise par le nicol est parallèle au rayon incident. On appelle *facteur de dépolarisation* le nombre $\rho = \frac{i}{I}$. La *constante de Lord Rayleigh* mesure le rapport entre l'intensité lumineuse $I + i$ et l'éclairement E du plan yOz , normal au faisceau primaire.

Des calculs de Rocard, j'ai pu tirer la constante de Lord Rayleigh pour la diffusion due au champ moléculaire

$$R = \frac{13\pi^2}{2n\lambda^4} \frac{(\mu^2 - 1)^2}{(\mu^2 + 2)^2} (0,052 kT\beta n + 0,16\delta^2)$$

(n , nombre de molécules par centimètre cube; μ , indice du liquide pour la radiation de longueur d'onde λ ; β , coefficient de compressibilité isotherme; δ , anisotropie moléculaire du liquide (¹)).

(¹) L'anisotropie δ s'exprime en fonction des réfractivités principales A , B , C par la relation :

$$\delta^2 = \frac{1}{2} \frac{(A - B)^2 + (B - C)^2 + (C - A)^2}{(A + B + C)^2}.$$

Dans le cas où la molécule possède un axe optique on peut poser

$$A = g \quad B = C = g',$$

et l'on a (modèle moléculaire de Langevin)

$$\delta = \frac{g - g'}{g + 2g'}.$$

L'anisotropie moléculaire varie avec l'état physique du corps ;

Le facteur de dépolarisation de la diffusion due au champ moléculaire d'hétérogénéité est rigoureusement égal à $6/7$ tandis que celui de la diffusion du champ moléculaire d'anisotropie est sensiblement égal à 1 ⁽¹⁾.

Le tableau I donne, pour des liquides d'indice et d'anisotropie variables : dans la colonne 1, l'indice moyen μ ; dans

TABLEAU I

Liquide	(1) μ	(2) $\delta^2 \times 10^3$	(3) H	(4) A	(5) T	(6) r
Sulfure de carbone	1,627	100	4,37	31,68	36,05	0,12
Benzène	1,501	22	1,78	4,25	6,03	0,07
Acide acétique	1,372	36	0,51	1,32	1,83	0,07
Tétrachlorure de carbone	1,461	1,2	1,10	0,17	1,27	0,05
Alcool éthylique	1,363	3,2	0,44	0,11	0,55	0,03
Anhydride sulfureux liquide	1,350	19	0,40	0,44	0,84	0,09

la colonne 2, le carré δ^2 de l'anisotropie ⁽²⁾; dans les colonnes 3 et 4, les diffusions H en A, en unités arbitraires, dues

dans un liquide, elle est liée au facteur de dépolarisation ρ de la raie Rayleigh par la relation

$$\frac{1}{5} \delta^2 = kT\beta n \frac{\rho}{6 - 7\rho} .$$

(¹) A la fin de ses calculs, en vue de simplifier, Rocard pose que le rapport des carrés des composantes suivant Ox et Oz du champ moléculaire d'anisotropie en lumière incidente polarisée est égal à $3/4$, alors que la valeur exacte est $\frac{33}{34}$. La suite de ses calculs conduit évidemment à une valeur de ρ égale à $\frac{6}{7}$ tandis que nous trouvons $\rho = \frac{66}{67} = 0,985 \approx 1$, en lumière incidente naturelle.

(²) Les valeurs de δ^2 sont tirées de *La Diffusion moléculaire de la Lumière*, par J. Cabannes (Les Presses Universitaires de France, Paris, 1929, p. 252) sauf celle relative à SO₂ que j'ai tirée de mes propres mesures du facteur de dépolarisation ($\rho = 0,29$).

au champ moléculaire d'hétérogénéité et d'anisotropie ; dans la colonne 5, la diffusion due au champ moléculaire total ; enfin, dans la colonne 6, le rapport r de la diffusion due au champ moléculaire total à la diffusion de Rayleigh.

Des valeurs de T et de r , on déduit que l'intensité de la diffusion par le champ moléculaire, très variable d'un liquide à l'autre, ne représente que quelques centièmes de la diffusion Rayleigh.

5. — Il nous reste maintenant à préciser la largeur du fond continu dans l'hypothèse de Cabannes et Rocard.

Lorsqu'une raie d'émission est élargie par chocs, la répartition des intensités est donnée par une courbe en cloche, « courbe d'erreurs », dont la demi-largeur $\Delta\nu$, évaluée en nombre d'ondes au centimètre, est liée à la valeur moyenne τ du temps séparant deux chocs par la relation :

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi c \tau} (c = 3 \times 10^{10} \text{ cm}).$$

Dans un liquide, la notion de libre parcours moyen, et partant celle de choc moléculaire, paraît difficile à préciser par de simples considérations géométriques. Toutes les déterminations de τ comportent donc une large part d'arbitraire : ainsi Weiler [10] calcule le nombre moyen de chocs (c'est-à-dire l'inverse de τ) dans le benzène liquide à partir de la formule qui donne le libre parcours moyen des molécules d'un gaz ; $\Delta\nu$ serait de l'ordre de 50 cm^{-1} .

L'étalement de la diffusion due au champ moléculaire en un spectre continu de part et d'autre de la raie excitatrice est lié à la rapidité des mouvements des molécules sous l'effet de l'agitation thermique. On peut calculer l'étendue du spectre dans le cas où le champ moléculaire d'hétérogénéité existe seul (cas d'un liquide à molécules isotropes). Si s est le déplacement moyen d'une molécule à partir de sa position dans une *structure isotrope du liquide*, et si v est

la vitesse moyenne de translation, on obtient un temps moyen $\tau = \frac{2s}{v}$ qui joue, pour la largeur de notre spectre, un rôle analogue à l'intervalle de temps moyen séparant deux chocs dans l'élargissement par chocs des raies d'émission : on peut donc écrire que la demi-largeur de la courbe de répartition des intensités est encore égale à $\frac{1}{\pi c \tau}$ cm⁻¹.

D'autre part, en faisant le calcul du champ moléculaire d'hétérogénéité par deux méthodes différentes et en comparant les résultats, Rocard [1] trouve pour $\frac{s^2}{r^2}$ (r : distance moyenne des centres des deux molécules voisines) l'expression :

$$\frac{s^2}{r^2} = 0,14 \frac{R_1 T_2}{b}$$

(R_1 , constante des gaz parfaits rapportée à une mol.-g. ; b , covolume). Mais dans un liquide, les molécules étant presque en contact, on peut prendre $r = \sigma$ (σ : diamètre d'une molécule). Enfin le covolume est égal à $\frac{2\pi}{3} N \sigma^3$ (N , nombre d'Avogadro) et la vitesse moyenne de translation vaut $\left(\frac{3R_1 T}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ (M , masse moléculaire). Il vient donc :

$$\Delta\nu = \frac{1}{c} \left(\frac{N \sigma}{2\pi \times 0,14 \beta M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Pour le benzène ($\sigma = 7 \times 10^{-8}$ cm) et l'alcool éthylique ($\sigma = 5,3 \times 10^{-8}$ cm) on trouve $\Delta\nu = 150$ cm⁻¹.

Dans un liquide à molécules anisotropes, au champ moléculaire d'hétérogénéité s'ajoute le champ moléculaire d'anisotropie. Tandis que les fréquences du champ d'hétérogénéité sont liées à la rapidité des déplacements du centre de gravité (translations) des molécules, celles du champ d'anisotropie sont liées à la rapidité des changements d'orientations

(rotations) des molécules : elles sont du même ordre de grandeur que celles du spectre de rotation pure.

De cette étude des fréquences il résulte, qu'à cause de sa faible intensité et de sa grande étendue, la diffusion due aux fluctuations du champ moléculaire ne sera pas décelable si dans la diffusion moléculaire des liquides il existe un spectre de rotation pure où l'intensité et l'étendue des branches P et R se rapprochent de celles prévues par la théorie des raies Raman de rotation.

CHAPITRE II

Etude expérimentale de l'effet Cabannes-Daure.

Cette étude expérimentale consiste en deux séries de mesures effectuées sur des montages qui ne diffèrent entre eux que par la dispersion du spectrographe utilisé.

Dans la première série d'expériences, un spectrographe à grande dispersion, précédé d'un dispositif pour la mesure correcte du facteur de dépolarisation, m'a permis de mesurer avec certitude le facteur de dépolarisation des radiations de l'effet Cabannes-Daure pour plusieurs liquides. La répartition des intensités entre les différentes fréquences avait été déjà déterminée dans le fond continu important donné par le benzène : en éliminant la diffusion cohérente, j'ai pu étendre ces mesures à des liquides dans lesquels l'effet Cabannes-Daure est faible.

Dans la deuxième série d'expériences, avec un spectrographe plus lumineux mais moins dispersif, j'ai mesuré le facteur de dépolarisation de l'ensemble de la raie non changée de longueur d'onde et de l'effet Cabannes-Daure en fonction de la largeur variable de la fente du spectrographe. J'en ai déduit la répartition de la diffusion isotrope entre les branches P, Q et R et la distribution des intensités dans le fond continu au voisinage de la branche Q.

PREMIÈRE SÉRIE D'EXPÉRIENCES

6. Les premières mesures sur la répartition des intensités autour de la raie Rayleigh sont celles de Cabannes et Daure [7]. La raie excitatrice est la raie $4\,358\,\text{\AA}$, les liquides

diffusants sont le benzène et l'éther; voici les résultats de leurs mesures :

TABLEAU II

Distance au centre de la raie (en Å)	0	4	8	12	16
Intensités relatives { Benzène .	10.000	400	80	25	8
{ Ether . .	10 000	20	4	»	»

La faible dispersion de leur spectrographe (32 Å au mm vers 4400 Å) et la surexposition de la raie non changée de longueur d'onde ne leur ont pas permis de préciser les intensités relatives du fond continu entre 0 et 4 Å (le nombre 10 000 se rapporte à l'intensité de la raie non changée de longueur d'onde). Or l'étude de la répartition des intensités dans cet intervalle est très importante car c'est au voisinage immédiat de la raie fondamentale que la théorie des spectres de rotation prévoit un maximum pour la courbe de répartition des intensités dans chacune des branches P et R.

Une première condition à réaliser est donc l'emploi d'un *spectrographe à grande dispersion*. Une dispersion de $6,5 \text{ Å}$ au millimètre dans la région 4047 Å a déjà permis à Weiler [10] de préciser la courbe de répartition des intensités jusqu'à 10 cm^{-1} de la raie fondamentale (c'est-à-dire jusqu'à $1,64 \text{ Å}$ de la raie excitatrice 4047 Å). Mais Weiler a vérifié que dans son spectrographe, la raie non changée de longueur d'onde, surexposée, couvre un intervalle de 20 cm^{-1} ; la deuxième condition à réaliser est donc une *réduction de l'intensité relative de la raie non changée de longueur d'onde par rapport au fond continu*.

L'escamotage quasi-complet, dans le faisceau diffusé, de toutes les radiations de même fréquence que la radiation incidente a été réalisé par Rasetti [23] dans ses recherches

sur les spectres Raman de rotation des gaz ; la radiation excitatrice est la raie de résonance du mercure ($2537 \text{ \AA}$), son absorption par de la vapeur de mercure se produit dans le collimateur du spectrographe. La méthode si élégante de Rasetti ne peut être étendue au cas des liquides qui sont en général trop absorbants pour cette radiation ultra-violette.

Mais une partie de la raie non changée de longueur d'onde peut cependant être éliminée. Cette raie provient en effet :

1° de la diffusion cohérente, complètement polarisée ($\rho = 0$) due aux fluctuations de densité ;

2° d'une partie (branche Q) de la diffusion anisotrope dépolarisée ($\rho = \frac{6}{7}$). Pour le benzène l'intensité de la branche Q représente sensiblement le tiers de celle de l'ensemble des branches P et R).

Si donc on éclaire le liquide O suivant Ox, en lumière naturelle et si on ne prend dans la lumière diffusée suivant Oy que la vibration i' (parallèle à Ox) on élimine toute la diffusion cohérente tandis qu'on réduit seulement dans le rapport $\frac{6}{13}$ chacune des trois branches P, Q et R de la diffusion anisotrope. J'ai donc commencé par séparer avec un biréfringent les images I et i et, comme la mesure du facteur de dépolarisation exige elle aussi cette séparation, j'ai étudié avec le même montage, d'une part, la répartition spectrale des intensités et d'autre part, la répartition spectrale du facteur de dépolarisation.

Placzek et Teller [5], dans une étude critique des résultats expérimentaux de Weiler, supposent que les maxima des branches de rotation sont noyés dans la diffusion cohérente et ils préconisent le montage suivant déjà proposé par Barker [12] : le liquide à étudier est placé entre deux nicols croisés, la lumière excitatrice pénètre dans le liquide à travers l'un des nicols, une partie de la lumière diffusée dans la direction du faisceau incident sort de l'autre nicol et tombe sur la fente du spectrographe. Les intensités relatives

des branches P, Q et R (donc encore les intensités relatives de la raie non changée de longueur d'onde et du fond continu) sont évidemment les mêmes que dans la vibration i de notre montage de polarisation.

De même, les montages en lumière circulaire [15] permettent d'éliminer la diffusion cohérente qui ne se retrouve que dans la vibration circulaire directe tandis que la vibration circulaire inverse est due à une même importante fraction (ici, $\frac{6}{7}$) de chacune des trois branches P, Q et R de la diffusion anisotrope (1).

7. Montage. — Un montage analogue avait été déjà réalisé au laboratoire par M. Cabannes et ses collaborateurs pour la mesure du facteur de dépolarisation des raies Raman ; nous l'avons longuement décrit dans un article précédemment paru [18].

Une lampe à vapeur de mercure en quartz S (fig. 2), alimentée par une batterie d'accumulateurs de grande capacité (140 volts-240 ampères-heures), est projetée en vraie grandeur, par le condenseur C (ouvert à $f/3$), dans l'axe du tube renfermant le liquide à étudier M. Sur le faisceau difflusé à 90° de la direction de propagation de la lumière incidente nous avons placé :

une première lentille achromatique L_1 (distance focale 17 cm, diamètre 5 cm) qui projette en vraie grandeur la trace du faisceau incident dans le liquide sur une ouverture rectangulaire horizontale D : ce diaphragme limite en hauteur l'image du faisceau à 4 mm. ;

une deuxième lentille L_2 , identique à L_1 , qui projette D, en vraie grandeur, sur la fente F du spectrographe ;

(1) L'élimination de la lumière parasite est beaucoup plus difficile dans ces montages *en bout*, où le faisceau incident et le faisceau diffusé ont même direction, que dans notre montage où l'on étudie la lumière diffusée à *angle droit* du faisceau incident.

un prisme biréfringent de Wollaston W en quartz, à une distance convenable pour dédoubler exactement l'image de D , ces deux images étant l'une au-dessous de l'autre ;

une lame de mica quart d'onde, Q .

Le calcul de l'influence de l'ouverture du faisceau primaire sur la dépolarisation de la lumière diffusée à 90° de son axe [1] conduit à retrancher aux valeurs expérimentales de ρ des termes correctifs de l'ordre de 0,001 car le facteur de dépolarisation à mesurer est voisin de 1. La correction qui s'introduit du fait que la profondeur éclairée est d'environ 10 cm est du même ordre de grandeur. La correction totale est encore cinq fois plus faible que la précision de nos mesures du facteur de dépolarisation qui atteint rarement 1 0/0.

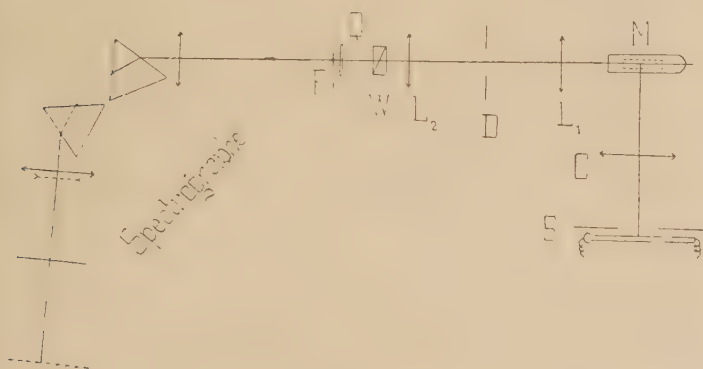


Fig. 2.

Les tubes à liquide sont de grande capacité (400 cm^3) ; ils sont constitués par un cylindre de verre Sibor de 5 cm de diamètre et 25 cm de longueur, recourbé à l'arrière en forme de corne, et terminé à l'avant par une face plane, sou-dée, travaillée optiquement (face d'observation). Avec de tels tubes la réalisation d'un « fond » parfaitement noir et l'élimination de toute lumière parasite (qui viendrait renforcer la raie non changée de longueur d'onde) sont faciles et sûres.

Le biréfringent a ses arêtes horizontales ; par conséquent des deux faisceaux qui en sortent, l'un transporte la vibration I, perpendiculaire au rayon incident, l'autre, la vibration i , parallèle au rayon incident. On doit s'assurer que chacun de ces faisceaux, après traversée de la fente F, vient couvrir entièrement la lentille collimatrice du spectrographe.

Le mica quart-d'onde, dont les axes sont à 45° de la verticale, transforme en vibrations circulaires droite et gauche les vibrations rectilignes i et I issues du Wollaston. Ces deux vibrations circulaires sont réduites dans le même rapport par réflexion oblique sur les faces des prismes ⁽¹⁾. Pour le réglage, on place une lampe Argenta en M et on tourne la lame Q dans son plan jusqu'à ce que les deux spectres aient même intensité dans la région violette.

Nous avons obtenu une dispersion de $5,43 \text{ \AA}$ au millimètre dans la région $4047 \text{ \AA}$ en prenant comme objectif de chambre du spectrographe un téléobjectif de 120 cm de distance focale et de 6 cm de diamètre. Le collimateur, de 67 cm de distance focale, porte une fente de précision réglable à 5μ près. Le système dispersif est constitué par un train de 2 prismes de 60° en flint extra-dense ; les faces sont des rectangles de 9 cm de haut et de 14 cm de large. La perfection de ces prismes est remarquable ; ainsi, avec notre téléobjectif qui est bien corrigé sur l'axe, nous séparons sur des clichés d'arc au fer deux raies distantes de $1/10 \text{ d' \AA}$, ce qui correspond au pouvoir de résolution théorique, soit 50.000.

⁽¹⁾ En réalité, nous disposions d'un mica quart d'onde pour le jaune tandis que nous utilisions dans nos mesures la raie violette, $4047 \text{ \AA}$ de l'arc au mercure ; on trouve cependant pour la lame, une orientation telle que les rectilignes i et I soient transformées en elliptiques dont les composantes horizontale et verticale ont la même intensité (J. CABANNES et A. ROUSSET, *Annales de Physique*, 49 (1933), p. 239).

8. **Méthode expérimentale.** — La raie excitatrice est la raie $4\,047\text{ \AA}$ de l'arc de mercure. Nous l'avons préférée à la raie $4\,358\text{ \AA}$, qui sur nos clichés de diffusion apparaît cependant beaucoup plus intense ⁽¹⁾ :

1^o parce que la présence des satellites $4\,347\text{ \AA}$ et $4\,339\text{ \AA}$, dont les intensités sont respectivement le $1/15$ et le $1/20$ de l'intensité de la raie $4\,358\text{ \AA}$, rend difficile et incertaine l'étude du fond continu vers les longueurs d'ondes décroissantes ;

2^o parce qu'à côté de la raie $4\,358\text{ \AA}$, vers les longueurs d'ondes croissantes, la lampe à vapeur de mercure émet un spectre continu qui s'étend sur un intervalle spectral d'environ $30\text{ \AA}$. Ce fond continu est peu intense mais il peut cependant devenir gênant dans l'étude des spectres de diffusion des liquides isotropes. Ainsi dans les spectres de diffusion moléculaire du tétrachlorure de carbone, la raie $4\,358\text{ \AA}$ est accompagnée du côté des grandes longueurs d'ondes d'un fond continu fortement dissymétrique et très polarisé qu'il ne faut pas confondre avec l'effet Cabannes-Daure qu'on retrouve sous forme d'un fond continu dépolarisé autour de la raie $4\,047\text{ \AA}$.

J'ai ainsi photographié les spectres de diffusion du *benzène*, de l'*acide acétique* et du *tétrachlorure de carbone*. Les temps de pose ont varié de 24 à 120 heures. Chaque plaque sensible était étalonnée en intensités pour la raie violette $4\,047\text{ \AA}$. Le spectre de diffusion et les plages de l'étalonnage ont été étudiés au microphotomètre enregistreur Zeiss.

La planche I représente un enregistrement de la raie $4\,047\text{ \AA}$ élargie par diffusion dans le benzène. La longueur occupée par le spectre est 15 fois plus grande sur l'enregis-

(1) Avec notre spectrographe, la différence d'intensité des raies indigo ($4\,358\text{ \AA}$) et violette ($4\,047\text{ \AA}$) est accentuée par l'absorption des prismes de flint qui sont légèrement jaunes.

trement que sur le cliché. La différence des intensités, dans les images i et I , de la raie *non changée de longueur d'onde* se traduit sur les enregistrements de la façon suivante : au voisinage du centre de la raie, la transparence du cliché est nulle dans un intervalle spectral beaucoup plus étendu dans I que dans i .

La fente exploratrice du microphotomètre mesurait 3 mm de long et 0 mm 030 de large. La fente du spectrographe a une largeur de 0 mm 015, son image géométrique couvre environ 0 mm 030 : l'étude au microphotomètre ne diminue donc pas sensiblement le pouvoir de résolution donné par le spectrographe ⁽¹⁾.

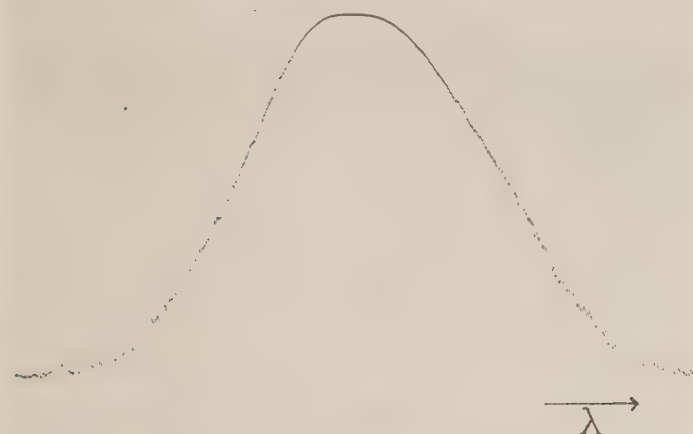
RÉSULTATS

9. Mesures du facteur de dépolarisation. — *Dans le benzène, l'acide acétique et le tétrachlorure de carbone, on trouve pour le facteur de dépolarisation de toutes les radiations de l'effet Cabannes-Daure la valeur $\frac{6}{7}$.*

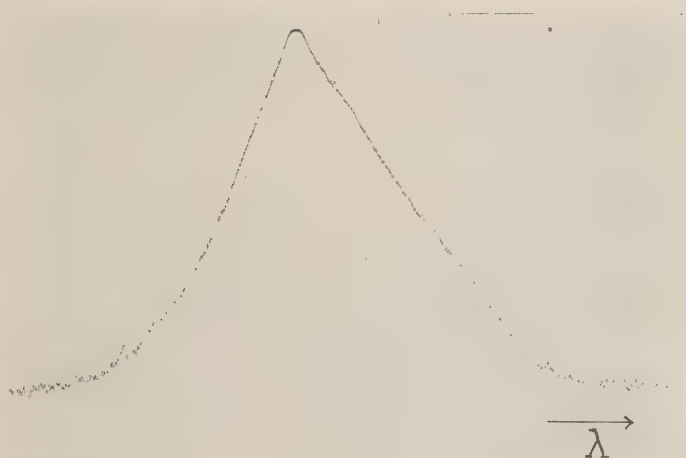
Les mesures photométriques sont relativement faciles puisqu'il s'agit de comparer des éclairéments très peu différents. Avec le benzène et l'acide acétique, à 15 cm^{-1} de la raie excitatrice, on trouve déjà $\rho = \frac{6}{7}$ alors que les mesures du facteur de dépolarisation faites en lumière totale donnent respectivement pour ces deux corps, 0,44 et 0,39. Avec le tétrachlorure de carbone, la diffusion cohérente très importante (le facteur de dépolarisation en lumière totale est égal à 0,08) s'étale sur le fond continu très faible et diminue très sensiblement la valeur de ρ jusque vers 40 cm^{-1} .

⁽¹⁾ Les variations de température au cours des longues poses diminuent toujours beaucoup le pouvoir de résolution du spectrographe.

EFFET CABANNE-DAURE DANS LE BENZÈNE
(raie $4047 \text{ \AA}$ du mercure).



Vibration I



Vibration *i*

Dans le tableau ci-dessous (Tableau III) j'ai reporté les résultats des mesures du facteur de dépolarisation pour les différentes fréquences du fond continu.

TABLEAU III

$\Delta\nu$ (en cm^{-1})		+ 90	+ 75	+ 60	+ 45	+ 30	+ 15
Valeurs de 100 ρ	{ Benzène	85	87	83	84	82	87
	{ Acide acétique	»	»	84	75	76	87
	{ Tétrachlorure de car- bone	»	86	86	81	70	63

$\Delta\nu$ (en cm^{-1})		— 15	— 30	— 45	— 60	— 75	— 90	— 105
Valeurs de 100 ρ	{ Benzène	92	76	76	87	90	88	86
	{ Acide acétique	»	76	87	83	88	»	»
	{ Tétrachlorure de carbone	»	73	81	86	86	»	»

Dans le tétrachlorure de carbone, la variation systématique de 100 ρ avec la différence de fréquence s'explique par l'importance de la diffusion cohérente dans la vibration I. Les variations accidentelles de 100 ρ autour de la valeur 0,86 ne dépassent guère le $\frac{1}{10}$ dans toutes les autres mesures, aussi avons-nous admis cette valeur pour toutes les fréquences du fond continu supérieures à 15 cm^{-1} , à la précision de nos mesures. Cette valeur de ρ , 0,86 ou $\frac{6}{7}$, étant la même avec des liquides très différents au point de vue de l'indice et de l'anisotropie, nous avons admis qu'on pouvait étendre ce résultat à tous les liquides. D'ailleurs, sur les nombreux clichés destinés à la mesure du facteur de dépolarisation des raies Raman d'une quarantaine de liquides différents obtenus par M. Cabannes et moi-même [18], nous avons toujours observé que lorsque la raie excitatrice est entourée d'un spectre continu, celui-ci est très dépolarisé.

10. Mesure de répartition des intensités. — Pour chaque liquide, l'étude de la répartition des intensités entre les différentes fréquences du fond continu nécessite deux poses de durée différente : sur une pose courte, j'étudie les radiations les plus intenses, au voisinage de la raie fondamentale, sur une pose plus longue, j'étudie les radiations les plus dispersées. Les mesures portant sur les fréquences moyennes du spectre (20 à 40 cm^{-1}) permettent de raccorder les résultats obtenus sur les deux clichés.

Je donne dans les tableaux IV, V et VI, les résultats de mes mesures de répartition des intensités dans le spectre *i*.

TABLEAU IV. — *Benzène*.
(Durée de la pose : 24 heures.
Fente du spectrographe : 0,015 mm.).

$\Delta\nu$ (en cm^{-1})	5,6	8,4	11,2	14	28	42	56	70	84	98	112	126	140
Intensité des radiations positives .	1450	793	390	300	94	39	20	12	6	3	1	0	0
Intensité des radiations négatives .	»	930	592	390	130	75	40	28	15	10	7	5	2

TABLEAU V. — *Acide acétique*.
(Durée de la pose : 49 heures.
Fente du spectrographe : 0,015 mm.).

$\Delta\nu$ (en cm^{-1})	5,6	8,4	11,2	14	28	42	56	70	84	98	112
Intensités des radiations positives . . .	10,85	365	155	95	30	12	8	5	2	1	0
Intensités des radiations négatives . . .	1480	435	205	120	35	20	15	10	6	3	1

TABLEAU VI. — *Tétrachlorure de carbone.*

(Durée de la pose : 116 heures.

Fente du spectrographe : 0,015 mm.).

$\Delta\nu$ (en cm^{-1})	5,6	8,4	14	28	42	56	70	84	98
Intensités des radiations positives . . .	130	51	30	19	12	8	4	2	1
Intensités des radiations négatives . . .	134	60	28	20	12	7	5	2	1

Sur la première ligne sont inscrites les différences de fréquence avec la raie fondamentale. Sur la deuxième ligne j'ai reporté les résultats des mesures d'intensités relatives des radiations de fréquence plus grande que la fréquence fondamentale; par analogie avec les raies Raman de vibration elles sont appelées radiations positives. Les nombres de la troisième ligne se rapportent aux radiations négatives.

Les trois courbes représentatives (fig. 3) ont sensiblement la même allure : elles traduisent une diminution très rapide et continue des intensités quand on s'éloigne de la raie fondamentale.

On peut supposer que ces courbes ne sont que la partie descendante, au delà des maxima, des courbes de répartition des intensités prévues par la théorie des spectres de rotation, mais il faut alors supposer que les maxima sont à moins de 5 cm^{-1} de la raie fondamentale. Une telle répartition est en net désaccord avec celle que nous avons calculée pour le benzène, à partir des résultats théoriques de Placzek et Teller (voir fig. 1, courbe I). En admettant pour la molécule de benzène un moment d'inertie 16 fois plus élevé que celui généralement adopté, le maximum d'intensité

des branches P et R se trouverait ramené à 5 cm^{-1} de la branche Q mais la demi-largeur du spectre de rotation serait pratiquement limitée à 25 cm^{-1} .

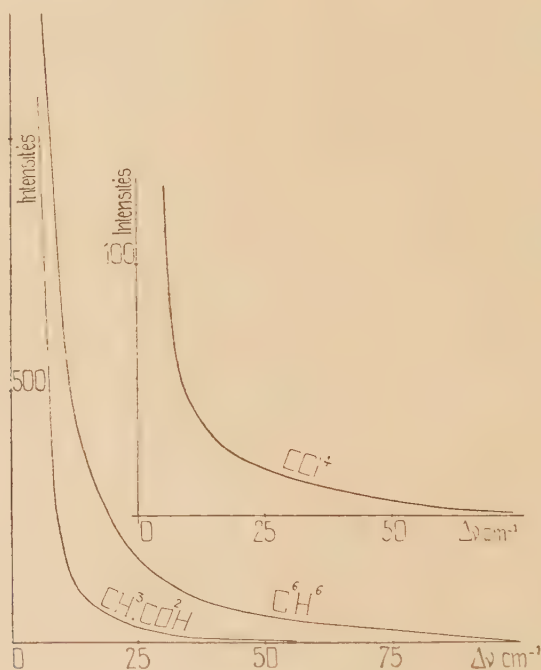


Fig. 3.

La répartition des intensités dans l'effet Cabannes-Daure diffère donc de celle prévue par la théorie des spectres Raman de rotation.

DEUXIÈME SÉRIE D'EXPÉRIENCES

II. — J'ai cherché à déterminer ici la répartition de la diffusion anisotrope entre la branche Q (non changée de longueur d'onde) et l'ensemble des branches P et R (effet Cabannes-Daure).

Il s'agit donc de comparer l'intensité d'une raie partiellement polarisée (ensemble de la branche Q et de la diffusion isotrope) à celle du fond continu depolarisé qui l'entoure. Pour cela il m'a suffi de mesurer le rapport de dépolarisation en faisant varier la largeur de la fente du spectrographe. Avec une fente large, l'éclairement au centre de l'image photographique est dû non seulement à la raie non changée de longueur d'onde, mais encore aux branches P et R ; on doit donc y trouver le même facteur de dépolarisation qu'en lumière blanche sans spectrographe, l'intensité des raies Raman de vibration, qui interviennent si l'on supprime le spectrographe, étant en général négligeable devant celle de la diffusion de Lord Rayleigh ⁽¹⁾. Avec une fente fine, au contraire, le centre de l'image photographique n'a été éclairé que par la radiation non changée de longueur d'onde et le facteur de dépolarisation doit y être inférieur à celui précédemment observé. De ces deux valeurs du facteur de dépolarisation on peut déduire les intensités relatives des branches P, R et Q.

Soient ρ_0 et ρ_L les facteurs de dépolarisation en fente fine et en fente large ; i_0 l'intensité de la branche Q ; $2A$, l'intensité de l'ensemble des branches P et R dans la vibration i ; on a la relation

$$(1) \quad \frac{2A}{i_0} = \frac{6(\rho_L - \rho_0)}{\rho_0(6 - 7\rho_0)}.$$

Cette méthode a été utilisée par les auteurs hindous, Raman et Bhagavantam [13], Venkateswaran [14] et Ranganadham [17] : leurs résultats sont assez inattendus. En supposant que les conclusions de la théorie classique (et celles

⁽¹⁾ Cependant, pour PCl_3 par exemple, nous avons trouvé (J. CABANNES et A. ROUSSET, *Annales de Physique*, t. 19 (1933), p. 272) que la somme des intensités des raies Raman était supérieure au $\frac{1}{10}$ de la diffusion Rayleigh.

de la théorie quantique de Manneback) relatives aux spectres de rotation des molécules biatomiques sont encore valables pour tous leurs liquides étudiés, $\frac{2A}{I_0}$ est égal à 3 et on peut calculer ρ_0 à partir de ρ_L . Or leurs valeurs expérimentales de ρ_0 sont beaucoup plus fortes que celles prévues : Elles sont en bon accord avec celles que l'on calculerait en supposant que les branches P et R sont réduites de moitié, les intensités perdues par ces branches s'ajoutant à la branche Q.

Voici les résultats publiés par Venkateswaran :

TABLEAU VII

Liquides	Valeurs observées		Valeurs de ρ_0 calculées	
	ρ_L	ρ_0	Théorie classique	Théorie du spin
Benzène	0,42	0,33	0,166	0,321
Sulfure de carbone	64	56	364	555
Toluène	45	37	186	350
Tétrachlorure de carbone . .	06	05	016	038
Trichlorure de phosphore . .	21	13	064	144

12. Le « spin » du photon et la diffusion de la lumière. —

Ces résultats ont été interprétés par Raman et ses collaborateurs comme une preuve expérimentale de l'existence d'un moment cinétique propre (spin) du photon qui vaudrait $\pm \frac{h}{2\pi}$ [13].

Si l'on applique le principe de la conservation du moment angulaire dans la diffusion d'un photon par une molécule qui tourne, on voit que la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 2$ pour le quantum de rotation J, est une conséquence directe du fait que le moment cinétique du photon ne peut varier que de 0 ou ± 2 unités de Bohr. Les branches P et R, cor-

respondant aux transitions $\Delta J \pm 2$, sont dues aux photons dont le spin est de signe contraire à celui des photons incidents tandis que dans la branche Q on trouve les photons dont le spin n'a pas changé de signe.

Mais dans l'hypothèse de Raman, la moitié des transitions $\Delta J = \pm 2$ sont interdites : les branches P et R sont donc réduites de la moitié de la valeur prévue par la théorie classique ; mais l'intensité de la branche Q est accrue d'autant, de telle sorte que l'intensité et l'état de polarisation de la lumière totale diffusée restent inchangés.

L'accord est remarquable entre les valeurs expérimentales des auteurs hindous et les valeurs calculées dans leur hypothèse.

Cependant Kastler a montré [16] que dans le concept du « spinning photon », si l'on applique le bilan du moment cinétique au vecteur $\vec{M}$, composante du vecteur $\vec{J}$ (moment cinétique total de la molécule) sur un axe privilégié, les règles de polarisation conduisent aux mêmes résultats que la théorie classique de la diffusion moléculaire de la lumière circulaire. En particulier les orientations relatives des vecteurs « spin du photon » et $\vec{J}$ n'interdisent plus la moitié des transitions $\Delta J = \pm 2$. *Les mesures du facteur de dépolarisation en fente fine et en fente large ne permettent donc pas de conclure pour ou contre l'existence d'un spin du photon.*

13. — Les auteurs hindous se proposaient seulement de déterminer les intensités relatives des branches P, Q et R de la diffusion anisotrope. *Nos mesures du facteur de dépolarisation pour différentes largeurs de fente nous ont permis, non seulement d'infirmer quelques-uns de leurs résultats, mais encore de préciser la répartition des intensités pour les différentes fréquences des branches P et R.*

Soit en effet s la largeur, exprimée en μ , de la fente de notre spectrographe. Comme le collimateur et l'objectif de

chambre ont respectivement pour distances focales 67 et 47 cm., la largeur de l'image géométrique de la fente donnée par une radiation de longueur d'onde λ_0 est égale à $s' = \frac{47}{67} s$ ⁽¹⁾. Supposons la radiation monochromatique entourée d'un fond continu ; le centre de son image géométrique est encore impressionné par toutes les radiations du fond continu dont les longueurs d'ondes sont comprises entre $\lambda_0 + \Delta\lambda$ et $\lambda_0 - \Delta\lambda$, l'intervalle $\Delta\lambda$ étant déterminé par la condition que les centres des images dues aux radiations

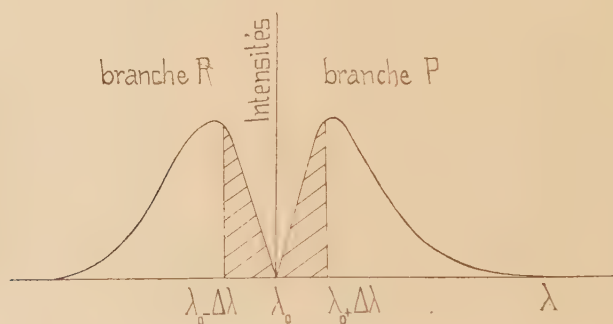


Fig. 4.

λ_0 et $\lambda_0 + \Delta\lambda$ soient séparées, sur la plaque sensible, par une distance égale à $\frac{s'}{2}$. Or avec notre spectrographe, la dispersion, autour de la raie 4 358 Å, est de 20 Å au millimètre (1 Å s'étend sur 50 μ). Cette condition s'écrit donc

$$\frac{s'}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{47s}{67} = 50 \Delta\lambda$$

ou encore

$$s = 140 \Delta\lambda. \quad (2)$$

(1) La diffraction et les défauts de l'objectif augmentent cette largeur de 8 μ environ ; on peut négliger cet élargissement avec des fentes de largeur $s > 50 \mu$.

Supposons connue la courbe de répartition des intensités dans le fond continu (fig. 4). Le rapport de l'aire hachurée à l'aire totale limitée par la courbe et l'axe des λ nous donnera pour chaque valeur de $\Delta\lambda$ (c'est-à-dire encore, d'après (2), pour chaque valeur de s) la fraction k de l'intensité des branches P et R qu'on ajoute à la branche Q dans la mesure du facteur de dépolarisation. Ce facteur de dépolarisation ρ est lié aux grandeurs ρ_0 , t_0 et A définies plus haut par la relation :

$$2 \frac{kA}{t_0} = \frac{6(\rho - \rho_0)}{\rho_0(6 - 7\rho_0)}. \quad (3)$$

Pour une fente suffisamment large, $k = 1$, $\rho = \rho_L$, et l'on retrouve évidemment la relation entre ρ_L, ρ_0 et $\frac{2A}{t_0}$ donnée en (1).

En divisant membre à membre (3) par (1) on obtient :

$$k = \frac{(6 - 7\rho_L)(\rho - \rho_0)}{(6 - 7\rho)(\rho_L - \rho_0)}. \quad (4)$$

Cette équation, résolue par rapport à ρ , permet de calculer la valeur de ρ pour chaque largeur de fente si, d'une part, on a mesuré ρ_0 et ρ_L et si, d'autre part, on connaît la courbe ou la loi de distribution des intensités qui donne k pour chaque valeur de $\Delta\lambda$ (donc de s).

Réciproquement, si l'on a mesuré ρ_0 , ρ_L et ρ pour différentes valeurs de s , on peut, à partir de l'équation (4), obtenir les valeurs correspondantes de k et construire la courbe de variation de k en fonction de s (ou de $\Delta\lambda$). Mais, d'après la définition de k , l'intensité des radiations de longueurs d'onde $\lambda_0 + \Delta\lambda$ et $\lambda_0 - \Delta\lambda$ est proportionnelle à $\frac{dk}{d\Delta\lambda}$ donc encore proportionnelle à $\frac{dk}{ds}$, donc enfin proportionnelle au coefficient angulaire de la tangente à la courbe représentative de la fonction k de s au point d'abscisse $s = 140 \Delta\lambda$.

14. **Montage et méthode expérimentale.** — Le montage utilisé ne diffère de celui précédemment décrit que par la chambre du spectrographe : nous avons remplacé le télé-objectif par un objectif ouvert à $f/4,5$ dont la distance focale est 47 cm. Nous avons pris comme raie excitatrice la raie indigo, $4358 \text{ \AA}$, de l'arc au mercure ; au voisinage de cette raie la dispersion est de $20 \text{ \AA}$ au millimètre.

La mesure de ρ se fait en comparant la densité de l'image due à la vibration i , aux densités d'images dues à la vibration I réduite par temps de pose. Si l'image de i , obtenue au bout du temps T , a la même densité que l'image de I , obtenue au bout du temps rT , on a $\rho = r^n$ (n , coefficient de Schwarzschild). Nous avons déterminé n pour les plaques sensibles utilisées (plaques Opta de la maison Lumière) et nous l'avons trouvé constant et égal à 0,90 pour toutes les valeurs de r comprises entre 1 et 0,10. Dans l'étude, au microphotomètre enregistreur Zeiss, des clichés obtenus avec fente fine il est très important d'utiliser une fente exploratrice très étroite (10μ) et un fort grossissement (40) si l'on veut pointer avec précision la densité *au centre* de la raie.

Nous avons étudié les liquides suivants qui donnent *une diffusion anisotrope importante* : benzène, acide acétique, sulfure de carbone, anhydride sulfureux.

Le benzène et l'acide acétique, s'obtiennent propres au point de vue optique et inaltérables à la lumière par distillation dans le vide sans ébullition. Après une distillation sur l'anhydride phosphorique, le sulfure de carbone est introduit dans le récipient où il sera étudié, mais où on peut aussi le distiller dans le vide après chaque cliché. L'anhydride sulfureux liquide, issu d'un siphon commercial, est distillé dans le tube d'observation. Pendant l'exposition à la lumière du sulfure de carbone et de l'anhydride sulfureux, un écran Schott CG3, de 4 mm d'épaisseur, placé sur le fais-

ceau incident réduit à 25 0 0 la raie $4\,358\text{ \AA}$ et à seulement 2,5 0/0 les raies violettes $4\,047\text{ \AA}$ et $4\,078\text{ \AA}$.

Pour chacun des liquides, et plus spécialement pour le benzène, de nombreuses mesures de ρ ont été faites pour des largeurs de fente du spectrographe comprises entre 2500 et 25 μ . Les valeurs de ρ pour les fentes de 25 μ sont obtenues après une comparaison grossière des densités au microscope.

15. **Résultats.** — Les résultats de nos mesures sont reportés dans le tableau VIII et traduits par les courbes de la figure 5.

TABLEAU VIII

s (en μ)	Valeurs de 100 ρ			
	Benzène	Sulfure de carbone	Acide acétique	Anhydride sulfureux
2500	44	62	39	29
2000	43			
1500	43			
1200	42			
1000	41	60	39	29
800	40			
600	39			
500	39	58	37	28
400	38			
300	38			27
200	33	53	35	25
150		51		
100	29	48	32	21
75	24	45	31	20
50	20	41	30	18
25	= 13	= 33	= 29	= 17

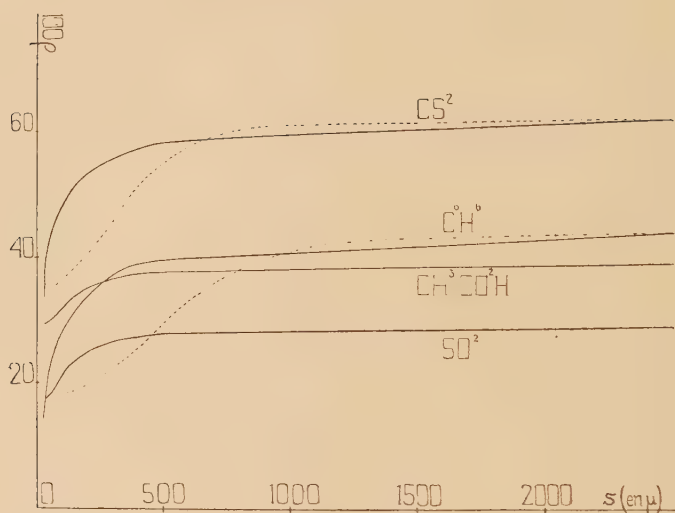


Fig. 5.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

16. Comparaison avec les mesures déjà publiées — Dans le tableau IX, à côté des mesures de Venkateswaran [14] et de Ranganadham [17], nous avons reporté nos valeurs de ρ relatives aux fentes de 2500 μ (fente large) et de 25 μ (fente fine).

TABLEAU IX

	Venkateswaran		Ranganadham		Rousset	
	F. large	F. fine	F. large	F. fine	F. large	F. fine
Benzène.	0,42	0,33	0,425	0,34	0,44	0,13
Sulfure de carbone.	0,64	0,56	0,65	0,50	0,62	0,33
Acide acétique. . .	»	»	0,40	0,385	0,39	0,29

Tandis qu'en fente large toutes les mesures sont concordantes, en fente fine, les résultats des auteurs hindous diffèrent entre eux pour le sulfure de carbone et sont *beaucoup* plus forts que les nôtres pour les trois liquides. En reportant leurs nombres sur les courbes de la figure 5, on voit que les diminutions de φ publiées par les auteurs hindous sont sensiblement celles que nous observons quand la largeur de la fente passe de 2 500 à 200 μ .

Pour expliquer la diminution systématique des valeurs de φ en fente fine quand on passe de leurs mesures aux nôtres, nous sommes réduits à des hypothèses car ces auteurs n'ont indiqué ni leurs largeurs de fente, ni les caractéristiques de leurs spectrographes.

Pour une largeur donnée de la fente, l'intervalle spectral recouvert par son image géométrique est indépendant de la distance focale de l'objectif mais varie en raison inverse de la distance focale du collimateur et de la dispersion angulaire des prismes. Ainsi, avec un spectrographe à un seul prisme et dont le collimateur serait deux fois plus court, une fente de largeur 25 μ donnerait pour φ la même valeur que celle que nous avons mesurée pour $s = 100 \mu$ avec notre spectrographe.

D'autre part, avec des fentes fines, l'insuffisance du « pouvoir de résolution » du spectrographe et du microphotomètre conduit à une augmentation systématique de la valeur de φ . Quand la largeur de l'image géométrique de la fente est du même ordre que l'élargissement dû aux défauts de l'objectif et aux phénomènes de diffraction, on mesure au centre de cette image une densité moyenne qui varie très peu avec la largeur de la fente. De même si la fente exploratrice du microphotomètre n'est pas beaucoup plus étroite que l'image géométrique de la fente du spectrographe, la densité moyenne que l'on mesure au centre varie peu avec la largeur de cette dernière fente. C'est ainsi que nous n'avons pu étudier au *microphotomètre* que les clichés obtenus avec des fentes de largeur $s \geq 50 \mu$.

17. Comparaison avec les résultats théoriques. — D'après Placzek et Teller [5], si la molécule « toupie symétrique » est plane, le rapport $\frac{2A}{i_0}$ est sensiblement égal à 3 tandis qu'il est exactement égal à 3 si la molécule est diatomique ou triatomique linéaire (sulfure de carbone). La formule (1) nous donne immédiatement ρ_0 (facteur de dépolarisation de la raie non changée de longueur d'onde) en fonction de ρ_L (facteur de dépolarisation mesuré en fente large).

Pour le benzène : $\rho_L = 0,44$, d'où $\rho_0 = 0,18$.

Pour le sulfure de carbone : $\rho_L = 0,62$, d'où $\rho_0 = 0,34$.

Les valeurs calculées pour ρ_0 , quoique voisines de celles que nous avons mesurées avec une fente de 25μ , leur sont supérieures. De plus, l'allure des courbes représentatives suggère une très rapide diminution de ρ quand s devient inférieur à 25μ ; *la vraie valeur de ρ_0 serait encore beaucoup plus faible, sinon nulle*. Ces résultats expérimentaux tiennent à ce que avec des fentes fines ($s < 50 \mu$) les spectres dûs aux vibrations I et i présentent des aspects très différents : tandis que la diffusion cohérente apparaît monochromatique ⁽¹⁾ et que, par suite, la largeur du spectre I diminue avec la largeur de la fente, *la branche Q de la diffusion d'anisotropie apparaît comme un spectre continu s'étendant sur quelques dixièmes d' $\bar{A}$* ; par suite, la largeur du spectre i varie peu mais son intensité décroît très rapidement avec la largeur de la fente du spectrographe.

Cette différence d'aspect entre les deux vibrations I et i

(1) Nous savons, d'après les travaux de GROSS (*Zeit. für Physik*, **63** (1930), p. 685), GROSS et KHVOSTIKOV (*Phys. Review*, **42** (1932), p. 579), MEYER et RAMM (*Phys. Zeit.*, **33** (1932), p. 270), RAMM (*Phys. Zeit.*, **35** (1934), p. 111) que la raie excitatrice est remplacée par deux raies séparées par quelques centièmes d' $\bar{A}$. Mais même avec notre spectrographe dispersif, dont le pouvoir de résolution est inférieur à 50 000, la diffusion cohérente apparaît monochromatique.

avait été déjà signalée par Cabannes [20] : on ne peut obtenir des anneaux d'interférences avec la vibration i du benzène, même avec des étalons Perot et Fabry dont l'épaisseur n'est que d'un demi-millimètre ⁽¹⁾. Une limite inférieure de la largeur de i est donc $0,2 \text{ \AA}$.

Avec l'anhydride sulfureux et l'acide acétique nous n'avons pas la valeur théorique exacte de $\frac{2A}{i_0}$ mais, pour ces deux corps, ρ_0 s'obtient avec précision en extrapolant nos mesures de ρ en fente fine, parce que dans ces deux liquides, d'une part la vibration i paraît aussi monochromatique que I, d'autre part ρ varie relativement peu pour des fentes voisines de 25μ . A partir de l'équation (1) on obtient :

Pour l'acide acétique, en posant $\rho_L = 0,39$ et $\rho_0 = 0,29$:

$$\frac{2A}{i_0} = 0,52.$$

Pour l'anhydride sulfureux, en posant $\rho_L = 0,29$ et $\rho_0 = 0,17$:

$$\frac{2A}{i_0} = 0,88.$$

On voit que *pour ces deux liquides, les valeurs obtenues pour $\frac{2A}{i_0}$ sont bien plus faibles que celles que nous avons trouvées pour le benzène et le sulfure de carbone*. En supposant la valeur théorique de $\frac{2A}{i_0}$ encore voisine de 3, on peut dire que l'intensité de la branche Q se trouve augmentée d'une grande partie de la diffusion anisotrope que les rotations des molécules devraient faire apparaître dans les branches P et R.

La théorie de Placzek et Teller fixe la courbe de réparti-

(1) On pourrait imaginer que la branche Q reste monochromatique mais qu'elle est bordée par les maxima très rapprochés des branches P et R et que l'ensemble donne avec un spectrographe peu dispersif, l'aspect d'un spectre continu. Mais dans cette hypothèse, l'étalon Perrot et Fabry donnerait des anneaux avec la branche Q et ceux-ci se détacheraient sur un fond continu dû aux branches P et R.

tion des intensités dans les branches P et R pour les molécules « toupies symétriques » du benzène et du sulfure de carbone. Nous avons déjà signalé que la courbe expérimentale trouvée pour le benzène (fig. 3) est en désaccord avec celle prévue par la théorie (fig. 1); *les courbes théoriques conduisent à des courbes de variation de ρ avec s bien différentes de celles que nous avons obtenues expérimentalement.*

De la formule (3), où l'on a posé $\frac{2A}{I_0}$ égal à 3, on peut tirer les valeurs de ρ pour chaque largeur s de la fente si l'on a déterminé les valeurs correspondantes de k . La fraction k du fond continu qui intervient dans la mesure de ρ s'obtient simplement par la mesure des aires limitées par la courbe de répartition et les parallèles à l'axe des intensités d'abscisses $\lambda_0 + \Delta\lambda$ et $\lambda_0 - \Delta\lambda$, $\Delta\lambda$ et s étant liées par la relation $s = 140 \Delta\lambda$ (voir fig. 4).

Dans les tableaux X et XI nous avons reporté pour différentes valeurs de s :

1° Les valeurs de k déduites des courbes de Placzek et Teller relatives à des moments d'inertie de $92 \times 10^{-40} \text{ g} \times \text{cm}^2$ pour le benzène et $242 \times 10^{-40} \text{ g} \times \text{cm}^2$ pour le sulfure de carbone.

2° Les valeurs de ρ calculées à partir de la formule (3).

TABLEAU X. — Benzène.

s	0	210	420	630	840	1050	1220	1470	2100 μ
k	0	0,062	0,243	0,489	0,687	0,812	0,886	0,937	0,993
ρ	0,18	0,20	0,27	0,34	0,38	0,41	0,42	0,43	0,44

TABLEAU XI. — *Sulfure de carbone.*

s	0	125	250	375	500	750	1000	1250	1500 μ
k	0	0,06	0,20	0,41	0,61	0,88	0,97	0,99	1
ρ	0,34	0,37	0,43	0,50	0,55	0,60	0,61	0,61	0,62

Les courbes en pointillé de la figure 5, qui traduisent les résultats de ces calculs, se séparent nettement de nos courbes expérimentales pour les largeurs de fente inférieures à 500 μ ; en particulier, pour $s = 200 \mu$, la différence des valeurs expérimentales et théoriques atteint 0,15.

18. *Interprétation des mesures de ρ faites avec des fentes de largeur variable.* — Avec notre spectrographe, une fente de 250 μ permet, dans la mesure de ρ , de séparer de la branche Q toutes les radiations des branches P et R situées au delà de 1,8 $\text{\AA}$ (ou de 9 cm^{-1}) de la raie fondamentale. Pour cette largeur de fente les valeurs expérimentales de ρ sont beaucoup plus proches de ρ_c que de ρ_0 : la plus grande partie de l'intensité des branches P et R se trouve donc à moins de 10 cm^{-1} de la raie fondamentale comme l'avaient montré nos précédentes mesures de répartition. La diminution la plus importante de ρ est donc liée à la répartition des intensités dans cet intervalle (que les mesures de Weiler [10] n'avaient pas atteint) et réciproquement, la répartition des intensités dans les branches P et R, calculée à partir des valeurs de ρ pour les différentes largeurs de la fente, sera connue avec précision pour les fréquences inférieures à 10 cm^{-1} .

Nous avons déjà indiqué que ce calcul se fait en deux temps :

1^o à partir des valeurs expérimentales de ρ_0 , ρ_L et ρ , on tire de l'équation (4) la valeur de k pour chaque valeur de s ;

2^o à partir de la courbe qui donne k en fonction de s , on obtient l'intensité des radiations de longueurs d'onde $\lambda_0 + \Delta\lambda$ et $\lambda_0 - \Delta\lambda$ en mesurant le coefficient angulaire $\frac{dk}{ds}$ de la tangente à la courbe au point d'abscisse $s = 140 \Delta\lambda$.

Le tableau XII donne pour chaque liquide et pour différentes largeurs de fente les valeurs que nous avons calculées pour k .

TABLEAU XII

s	Benzène	Sulfure de carbone	Acide acétique	Anhydride sulfureux
50	0,13	0,13	0,10	0,07
75	0,22	0,22	0,21	0,21
100	0,28	0,30	0,32	0,29
150	0,38	0,40		
200	0,46	0,48	0,62	0,63
300	0,58	0,60		
500	0,72	0,71	0,80	0,90
1000	0,83	0,83		
2000	0,94	0,92		
2500	1	1	1	1

Pour le benzène et le sulfure de carbone, ces valeurs sont très sensiblement les mêmes pour toutes les largeurs de fente. Avec l'acide acétique et l'anhydride sulfureux, on trouve pour $s = 25 \mu$ des valeurs de k (0,10 et 0,07) différentes de la valeur 0,13 obtenue dans le cas du benzène et du sulfure de carbone. Mais pour l'acide acétique et l'anhydride sulfureux, la faible intensité de l'effet Cabannes-Daure rend très imprécise la détermination de k à partir de ρ pour les faibles valeurs de s . De la formule (4) on tire en effet :

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{6 - 7\rho_0}{6 - 7\rho} \times \frac{\Delta\rho}{\rho - \rho_0}$$

Pour une fente de 50μ , $\rho - \rho_0 = 0,01$ et est du même ordre de grandeur que la précision $\Delta\rho$ sur la mesure de ρ ; on en déduit $\frac{\Delta k}{k} = 1$; Δk peut donc atteindre $0,10$; à la précision de nos mesures, on pourrait donc adopter la même valeur de k , pour $s = 50 \mu$, avec les quatre liquides.

Pour les deux derniers liquides, les valeurs de k pour des largeurs de fente $s \geq 200 \mu$ sont systématiquement plus fortes que pour le benzène et le sulfure de carbone et les différences sont bien supérieures à la limite de l'erreur possible sur k .

C'est sur les courbes de la figure 6 qui traduisent les nombres du tableau XII que nous avons mesuré $\frac{dk}{ds}$ pour

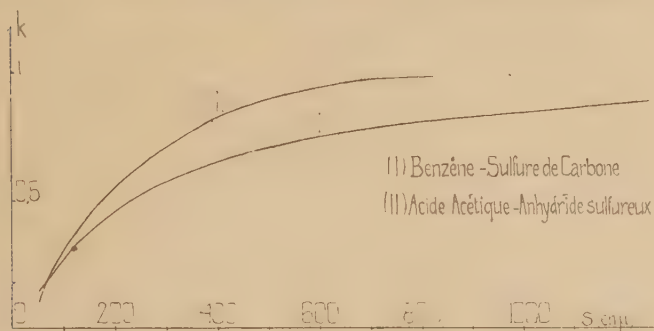


Fig. 6.

différentes valeurs de s . Les valeurs de $\frac{dk}{ds}$ ont été reportées dans le tableau XIII, elles conduisent aux courbes

TABLEAU XIII

s (en μ)	50	100	150	200	250	300	500	1000
Benzène Sulf. de carbone : : :	3,75	2,70	2,00	1,45	1,10	0,90	0,40	0,15
Ac. acétique. Anh. sulfureux. : : :	5,00	3,70	2,90	2,20	1,65	1,20	0,60	0

représentatives des intensités de la figure 7 où nous avons porté en abscisses, non seulement les valeurs de s , mais encore les différences de longueur d'onde (en $\text{\AA}$) et les différences de nombre d'ondes au centimètre entre les radiations correspondantes du fond continu et la raie fondamentale.

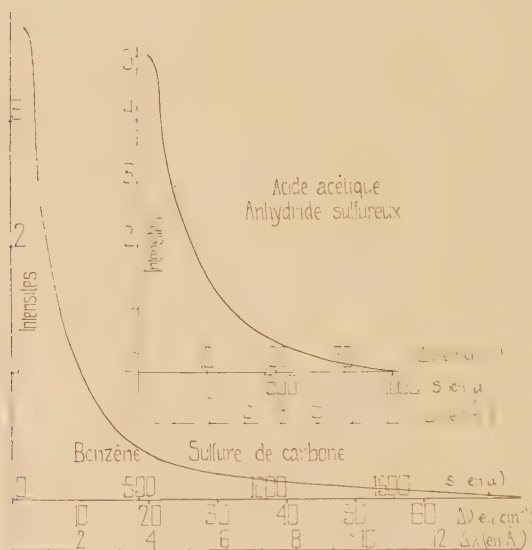


Fig. 7.

Ces nouvelles courbes *complètent* et *précisent* celles que nous avons données pour le benzène et l'acide acétique comme résultats de notre première série d'expériences. On peut comparer les répartitions données par les courbes de la figure 7 et par les courbes de la figure 3, pour les radiations dont les différences de fréquences avec la raie fondamentale sont comprises entre $7,5$ et 25 cm^{-1} . Pour le benzène, la concordance est excellente, ce qui prouve que malgré l'importance de la branche Q, nos mesures directes des intensités dans les branches P et R sont correctes jusqu'à $7,5\text{ cm}^{-1}$.

(ou $1,5 \text{ \AA}$) de la raie fondamentale. Par contre, avec l'acide acétique, la concordance cesse vers 10 cm^{-1} , la courbe déduite des mesures directes s'élevant trop rapidement lorsqu'on se rapproche de la raie fondamentale : quelle que soit la méthode utilisée, les mesures de répartition des intensités dans les branches P et R au voisinage de la branche Q sont d'autant plus difficiles que l'intensité relative du fond par rapport à la raie est plus faible.

Ces courbes montrent que *les maxima des branches P et R, s'ils existent, sont situés à moins de $1,8 \text{ cm}^{-1}$ (ou $0,36 \text{ \AA}$) de la raie excitatrice*, et cela pour les quatre liquides étudiés, dont les molécules ont des formes et des moments d'inertie très différents; aussi dans l'interprétation des résultats, peut-on envisager l'hypothèse que, *pour tous nos liquides, le maximum des branches P et R coïncide avec la branche Q*.

L'étude de l'intervalle $0-1,8 \text{ cm}^{-1}$ avec un spectrographe à grande dispersion apparaît d'ailleurs bien aléatoire : les spectres qui se prêtent le mieux à cette étude sont les spectres *i* relatifs aux liquides qui comme le benzène et le sulfure de carbone donnent $\frac{2\lambda}{i_0} = 3$; or nous avons trouvé que la branche Q y recouvre un intervalle spectral supérieur à $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

CHAPITRE III

Les fluctuations d'orientation des molécules dans les liquides.

La mesure des intensités relatives des branches P, Q et R dans le cas du benzène et du sulfure de carbone montre que l'effet Cabannes-Daure doit être attribué à l'étalement, sous l'effet de l'agitation thermique, d'une partie de la diffusion anisotrope, mais l'hypothèse de Raman et Krishnan, d'après laquelle cet étalement n'est pas autre chose qu'un spectre de rotation non résolu, n'explique pas tous les résultats expérimentaux. L'étude des fluctuations d'orientation des molécules dans les liquides va nous permettre d'interpréter les écarts entre nos résultats expérimentaux et la théorie des spectres Raman de rotation dans les gaz.

19. — Si l'on considère l'ensemble des molécules d'un gaz biatomique à une température T, les rotations de ces diverses molécules se produisent avec des fréquences différentes qui se distribuent autour d'une fréquence privilégiée

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{kT}{I}}$$

($k = 1,375 \times 10^{-16}$ ergs; T, température absolue; I, moment d'inertie).

Dans les conditions normales, cette fréquence est beaucoup plus élevée que le nombre moyen des chocs par seconde. Ainsi, pour l'hydrogène et l'oxygène, le nombre de chocs est respectivement égal à 10^{10} et 5×10^9 tandis que ν_m

est égal à 5×10^{12} et $7,5 \times 10^{11}$. On peut donc y supposer les rotations libres. Si la pression, et par suite le nombre de chocs, augmentent on peut imaginer avec Bhagavantam [21] que, lorsque la fréquence des chocs devient égale à la fréquence de rotation la plus basse, la quantification disparaît et avec elle la structure fine. Ainsi, pour chaque gaz, il doit exister une pression P au-dessus de laquelle le spectre Raman de rotation cesse d'être résoluble en raies fines⁽¹⁾. Voici les valeurs de P en atmosphères, qu'on peut calculer pour différents gaz [25] :

Gaz	H ²	N ²	O ²	HCl	CO ²
P (atm.).	395	26,5	21,6	117	4,5

Bhagavantam a trouvé effectivement que la structure fine des raies de rotation disparaît dans l'oxygène et l'azote comprimés à 30 atmosphères tandis que, sous une pression de 150 atmosphères, l'hydrogène donne encore une structure fine (les raies du spectre de rotation s'obtiennent encore dans l'hydrogène liquide). Mais les résultats de Bhagavantam ont été infirmés par Trumpy [24] qui ne trouve aucun changement dans la structure fine et la répartition des intensités du spectre de rotation de l'oxygène gazeux comprimé jusqu'à 60 atmosphères. Le seul élargissement observé des raies de rotation est celui prévu par la théorie de l'élargissement par chocs de Lorentz : il est proportionnel à la pression et de l'ordre de 3 cm^{-1} à 60 atmosphères. Même les deux raies les plus proches de la raie fondamentale, qui cor-

(¹) On doit plutôt envisager une disparition de la structure fine commençant par la raie la plus proche de la raie fondamentale pour la pression P et s'étendant aux fréquences de rotation plus élevées quand la pression augmente.

respondent cependant à des fréquences de rotation inférieures à la fréquence des chocs, sont encore résolubles.

En assimilant le liquide à un gaz très comprimé on peut y étendre les résultats des expériences de Trumphy et conclure que les fluctuations d'orientation des molécules sont des rotations quantifiées; mais le nombre de molécules par centimètre cube, et par suite le nombre moyen de chocs, étant environ 1 000 fois plus grand dans un liquide que dans un gaz dans les conditions normales, il faudrait prévoir des élargissements par chocs de l'ordre de 50 cm^{-1} . Cette conclusion n'est pas vérifiée par nos mesures de largeur de la branche Q dans la vibration i ; l'élargissement de cette raie a pour valeur maximum 2 cm^{-1} (benzène).

20. — L'agitation thermique des molécules d'un liquide a été envisagée d'un point de vue tout différent par Herzog et Kurdar [22] dans une étude théorique de la viscosité. Ces auteurs posent que dans un liquide, les distances intermoléculaires devenant faibles devant les dimensions des molécules, les formules de l'hydrodynamique peuvent être étendues aux dimensions moléculaires et que l'action des chocs sur une molécule en mouvement est équivalente à une force de frottement proportionnelle à la viscosité du milieu.

Le libre parcours moyen devient alors la profondeur de pénétration, dans un milieu visqueux, d'une molécule lancée avec la vitesse moyenne u . Pour une molécule sphérique, de rayon r et de masse m , on trouve pour le libre parcours moyen l dans le liquide de viscosité η :

$$l = \frac{um}{4\pi\eta r} = \frac{\sqrt{3kTm}}{4\pi\eta r}$$

puisque la vitesse moyenne u peut être prise égale à

$$\sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Avec des liquides comme le benzène, dont le coefficient de

viscosité est égal à 0,0136 (à 20° C), en adoptant la valeur 5 Å pour le diamètre de la molécule supposée sphérique, on trouve $l = 0,092$ Å, soit 1/50^e du diamètre, ce qui est de l'ordre de grandeur des distances intermoléculaires.

On peut donc espérer obtenir l'ordre de grandeur de la rotation moyenne d'une molécule en l'assimilant à une sphère qui tourne autour d'un de ses diamètres dans un milieu visqueux. Si ω est la vitesse angulaire à l'instant t , on a le mouvement :

$$I \frac{d\omega}{dt} + 8\pi\eta r^3 \omega = 0$$

(I , moment d'inertie par rapport à un diamètre). On trouve, en intégrant, que la rotation θ est donnée par :

$$\theta = \frac{\omega_0}{f} (1 - e^{-ft})$$

(ω_0 , vitesse angulaire au temps 0 ; $f = \frac{8\pi\eta r^3}{I}$).

En prenant pour ω_0 la fréquence de rotation optimum donnée par la formule $I\omega_0^2 = kT$ on trouve que la rotation permise, $\theta = \frac{\omega_0}{f}$ a pour expression :

$$\theta = \frac{\sqrt{kTI}}{8\pi\eta r^3}.$$

Si nous posons $I = 100 \times 10^{-40}$ g $\times$ cm², $r = 2,50 \times 10^{-8}$ cm, nous obtenons

$$\theta = 3 \times 10^{-3} \text{ radian} = 10'.$$

Si la viscosité était égale à celle de la glycérine ($\eta = 7,8$ à 20°g) on obtiendrait

$$\theta = 1''2.$$

Les deux hypothèses à la base de ce calcul, à savoir que les lois de l'hydrodynamique sont valables aux dimensions

moléculaires et que seule la viscosité traduit l'action des chocs moléculaires, sont trop simplifiées et ne permettent qu'une représentation très grossière du mouvement des molécules dans un liquide; en particulier les vitesses de rotation et de translation des molécules environnantes sont du même ordre de grandeur que celles de la molécule qu'on suppose se déplacer ou tourner par rapport au milieu. Elles montrent cependant que si l'on peut supposer impossibles les rotations dans les liquides très visqueux (d'après les mesures de Ranganadham, le salol surfondu et la glycérine ne donnent pas d'effet Cabannes-Daure) on doit aussi les supposer très gênées dans les liquides les plus fluides.

21. — Mais en imaginant que lorsqu'on passe du gaz au liquide, le libre parcours et par suite l'intervalle de temps entre deux chocs est simplement diminué, on ne traduit pas le fait que, ces libres parcours devenant faibles devant les dimensions moléculaires, les molécules se déplacent toujours dans un champ intense de forces intermoléculaires. Aussi Andrade [26] pose-t-il comme base générale de la théorie de la viscosité dans les liquides, que l'état liquide ne doit pas être rapproché de l'état gazeux, mais mieux de l'état solide. D'après lui les mouvements des molécules dans un liquide sont des oscillations de part et d'autre d'une position d'équilibre qui se déplace lentement sous l'action des chocs. La différence essentielle entre l'état solide et l'état liquide n'est pas la grandeur de la force intermoléculaire sous laquelle la molécule vibre, mais l'amplitude du mouvement.

Cette structure quasi-cristalline des liquides se révèle encore par les phénomènes de diffraction que l'on observe avec des rayons X. On sait qu'après avoir traversé une épaisseur de liquide de quelques dixièmes de millimètre, un pinceau de rayons X, monochromatique, donne sur une plaque photographique normale au rayon incident un ou plusieurs anneaux centrés sur la trace du faisceau incident. La diffrac-

tion des rayons X est provoquée, en définitive, par les électrons qui gravitent autour du noyau. Dans les cristaux, la distribution des atomes dans des plans équidistants (plans réticulaires) entraîne une distribution périodique des électrons : c'est la condition suffisante pour qu'il se produise une réflexion régulière dans une direction inclinée de $\frac{\theta}{2}$ sur les plans réticulaires, θ étant lié à la longueur d'onde des rayons X et à la distance d des plans réticulaires par la relation de Bragg, $2d \sin \frac{\theta}{2} = \lambda$.

Par analogie avec les poudres cristallines, la périodicité révélée par les anneaux de diffraction obtenus avec les liquides, doit être attribuée à une distribution régulière des molécules dans un très grand nombre de groupements. Ainsi Stewart [27] désigne sous le nom d'*état cybotactique*, l'état d'un liquide où existe un grand nombre de groupements temporaires à l'intérieur desquels l'orientation des molécules n'est plus arbitraire. Ces orientations sont déterminées par les forces d'attraction qui sont asymétriques à l'échelle moléculaire : la forme anisotrope de l'espace occupé par la molécule doit la diriger. Ces groupements peuvent comprendre plusieurs centaines de molécules, leurs limites sont mouvantes, les molécules passant d'un groupement à l'autre. Cet état cybotactique des liquides paraît plus général que la formation de *complexes* constitués par deux ou plusieurs molécules, ce dernier mode d'association étant plus spécialement réservé aux molécules hétéropolaires, dont les moments permanents sont très élevés.

L'agitation thermique ne trouble pas fortement ces orientations. Spangler [28], Benz et Stewart [29] ont analysé aux rayons X l'éther éthylique et l'isopentane pour différentes valeurs de la pression, de la température et du volume spécifique au voisinage du point critique : la présence de groupements cybotactiques paraît uniquement liée au volume spécifique, et non à la température et à la pression.

Pour l'éther éthylique (à molécules hétéropolaires) la disparition de l'anneau de diffraction se produit lorsque le volume spécifique devient sensiblement égal au volume critique ; pour l'isopentane (à molécules homopolaires) on n'observe cette disparition que pour un volume spécifique presque double du volume critique.

22. — Supposons que notre liquide soit constitué par des molécules biatomiques homopolaires que nous assimilerons au point de vue de la forme à des ellipsoïdes de révolution allongés. Rappelons qu'à l'état gazeux les rotations de ces molécules se font autour d'axes situés dans le plan équatorial. Ces rotations sont quantifiées et le nombre de molécules dont le quantum de rotation est égal à j est proportionnel à $(2j + 1)e^{-Bj(j+1)}$ avec $B = \frac{h^2}{8\pi^2IkT}$ ($h = 6,55 \times 10^{-27}$, I, moment d'inertie ; $k = 1,375 \times 10^{-16}$). Le degré de dégénérescence dans l'espace est en effet égal aux $2j + 1$ valeurs de l'angle θ que peut faire le moment cinétique (dirigé suivant l'axe de rotation) avec un champ magnétique situé dans le plan équatorial. Ces angles sont donnés par $\sin \theta = \frac{m}{j}$ avec $m = j, j - 1, \dots, 0, \dots, -j$. On voit que ce nombre de molécules est maximum pour une valeur de j donnée par :

$$(2j + 1)^2 = \frac{2}{B} \quad (1).$$

L'anneau de diffraction qu'on obtient dans l'analyse aux rayons X avec de tels liquides s'interprète en supposant que

(1) En écrivant que la valeur de j correspondant au nombre maximum de molécules est obtenue si l'énergie correspondante de rotation est égale à $\frac{1}{2} kT$, on trouve la relation $4j(j+1) = \frac{2}{B}$ qui pour $j > 1$ est pratiquement identique à $(2j + 1)^2 = \frac{2}{B}$.

dans chaque groupement temporaire les axes de révolution ont tendance à se placer parallèlement à un même plan P, l'équidistance d que l'on tire de la formule de Bragg étant égale au plus petit diamètre de la molécule. La seule rotation qui conserve le parallélisme de l'axe de la molécule et du plan P est celle autour d'un axe perpendiculaire à ce plan.

Mais si le moment cinétique de toutes les molécules reste perpendiculaire au plan P, le poids statistique de chacun des états énergétiques est réduit à 1 quel que soit j ; par suite, le nombre de molécules dont le quantum de rotation est égal à j , est proportionnel à $e^{-Bj(j+1)}$: ce nombre diminue constamment à partir de $j = 0$. Si l'on suppose que l'intensité de la raie de rotation due à la transition $j \rightarrow j+2$ est proportionnelle au nombre de molécules de quantum j , on trouve que le maximum d'intensité de la branche P se place à la première raie qui correspond à la transition $0 \rightarrow 2$ du quantum de rotation. Pour un moment d'inertie de $130 \text{ g} \times \text{cm}^2$, B est égal à 10^{-3} et la différence de fréquence entre ce maximum et la raie fondamentale est égal à $1,2 \text{ cm}^{-1}$.

En réalité, des rotations autour d'axes non perpendiculaires au plan P, rotations qui maintiennent l'axe de la molécule diatomique dans un plan P' incliné sur le plan P d'un angle θ , sont encore possibles, mais on doit les supposer d'autant moins probables que l'angle θ est plus grand: il revient au même d'attribuer à la molécule qui tourne dans le plan P' une énergie potentielle E qui augmente rapidement avec θ . Si l'angle θ du vecteur $\vec{J}$ et de la normale au plan P est l'un de ceux prévus par la quantification du vecteur $\vec{J}$ dans l'espace, on trouve que le poids statistique de l'état énergétique de rotation de quantum j n'est plus $2j+1$,

mais $1 + 2 \sum_{m=1}^{m=j} e^{-\frac{E}{kT}}$. Si l'on peut poser :

$$E = E_0 \sin \theta = E_0 \frac{m}{j},$$

le calcul de la somme est facile et l'on trouve que le nombre N_j de molécules dont le quantum de rotation est égal à j est donné par

$$N_j = \left(1 + 2 \frac{1 - e^{-x}}{e^{\frac{x}{j}} - 1} \right) e^{-Bj(j+1)},$$

où

$$x = \frac{E_0}{kT}.$$

Comme x est beaucoup plus grand que 1, on trouve immédiatement que la dérivée $\frac{dN_j}{dj}$ s'annulera pour $j = 0$ et restera négative pour toutes les valeurs positives de j , si $x = \frac{2}{B}$.

Pour $I = 130 \times 10^{-40} \text{ g} \times \text{cm}^2$, $B = 10^{-3}$ et $x = 2 \times 10^3$.

Si donc l'énergie potentielle E_0 vaut 4×10^3 fois l'énergie $\frac{1}{2} kT$ correspondant à un degré de liberté, le maximum de la branche P se trouve reporté à la première raie de rotation, c'est-à-dire à $1,2 \text{ cm}^{-1}$ de la raie fondamentale.

L'énergie potentielle E_0 est sans doute beaucoup plus grande que $\frac{kT}{2}$ puisque les groupements cybotactiques ne sont pas modifiés par élévation de température, même au voisinage du point critique, si l'on conserve le volume spécifique constant. D'autre part, le fait que les axes des molécules restent sensiblement parallèles à une même direction de plan, montre que l'énergie E doit augmenter rapidement avec l'angle θ et atteindre sa valeur maximum E_0 pour un angle de quelques degrés,

Au lieu de se fixer la fonction E de θ , on peut poser que les axes de rotations font avec la normale au plan P un angle inférieur à θ_0 et chercher la répartition des fréquences de rotation entre les différentes molécules en supposant encore que le moment cinétique de la molécule reste quantifié dans l'espace. Le poids statistique d'un niveau de rotation de

quantum j reste égal à 1, tant que j est inférieur à j_0 donné par

$$\cos \theta_0 = \frac{j_0 - 1}{j_0}.$$

Si j est beaucoup plus grand que j_0 , le poids statistique est égal à $1 + 2(1 - \cos \theta_0)j$ et le nombre de molécules de quantum j élevé est égal à

$$(1 + 2(1 - \cos \theta_0)j)e^{-Bj(j+1)}.$$

J'ai vérifié qu'en adoptant pour B des valeurs supérieures ou égales à 10^{-3} , cette distribution des fréquences de rotation entre les molécules reporte encore le maximum des spectres Raman à la première raie de rotation si l'angle θ_0 reste inférieur à 15° .

L'action des forces intermoléculaires ne se limite pas à une modification de la distribution des différentes fréquences de rotation entre les molécules. Par analogie avec l'effet Stark observé sur les raies émises par des atomes, on peut prévoir que le terme énergétique correspondant à une valeur j du quantum de rotation prend des valeurs légèrement différentes suivant la valeur de m , c'est-à-dire suivant l'orientation relative du moment cinétique et de la normale au plan d'orientation. La multiplicité des termes énergétiques entraîne la multiplicité des fréquences correspondant à une même transition $j \rightarrow j'$. Ainsi non seulement chacune des raies des branches P et R ($\Delta j = \pm 2$) sera remplacée par un spectre continu, mais encore on observera un étalement des fréquences relatives à la branche Q ($\Delta j = 0$)⁽¹⁾.

(1) En supposant que les niveaux d'énergie des molécules placées dans le champ électrique intermoléculaire très intense ont des valeurs un peu différentes des valeurs moyennes, on rend compte de la disparition de la structure fine de rotation dans les spectres d'absorption des liquides et dans les spectres de fluorescence des solutions.

C'est seulement dans la vibration i qu'on pourra déceler et mesurer la largeur de la branche Q. Pour le benzène et le sulfure de carbone cette largeur est de l'ordre de $0,3 \text{ \AA}$ ou $1,5 \text{ cm}^{-1}$: les maxima supposés placés à la première raie de rotation, c'est-à-dire à $1,2 \text{ cm}^{-1}$ de la raie fondamentale pour un moment d'inertie de $130 \text{ g.} \times \text{cm}^2$, disparaissent par suite de l'étalement de cette raie de rotation et de la branche Q et sont pratiquement reportés à la raie fondamentale.

En résumé, dans les liquides à molécules homopolaires anisotropes (benzène, sulfure de carbone), les rotations des molécules sont encore possibles dans les groupements temporaires caractéristiques de l'état cybotactique et par conséquent l'intensité totale de l'effet Cabannes-Daure sera celle prévue par la théorie des spectres de rotation de Placzek et Teller, mais la présence d'un champ de force intermoléculaire se traduit :

1° par un changement dans la répartition des intensités entre les différentes fréquences qui reporte les maxima des branches P et R sur la raie fondamentale ;

2° par un étalement de la branche Q (qui s'observe dans la vibration $\bar{z}$) et des raies des branches P et R, qui rend impossible la résolution en raies distinctes de l'effet Cabannes-Daure.

23. — Par l'analyse aux rayons X, les liquides à molécules hétéropolaires ne se distinguent pas en principe des liquides à molécules homopolaires. Dans les groupements imaginés par Stewart et caractéristiques de l'état cybotactique, les axes de nos molécules hétéropolaires tendent à se placer parallèlement à un même plan. Mais les changements d'orientation des axes dans ces plans modifient l'orientation et la position du moment permanent, lié à la molécule, dans le champ des dipôles des molécules voisines. Les dipôles, et par suite les axes des molécules, tendant à s'orienter dans

des positions telles que l'énergie potentielle du dipôle dans le champ soit minimum. Une rotation de l'axe provoque l'apparition d'un couple de rappel sous l'action duquel cet axe va osciller de part et d'autre de la position d'équilibre. A cause du déplacement des molécules voisines, ce couple change de valeur, peut s'annuler et ainsi une même molécule peut effectuer successivement des oscillations et des rotations. Suivant l'importance des dipôles, leur place dans la molécule, la forme anisotrope de celle-ci, le nombre des molécules qui a un moment donné, tournent ou oscillent

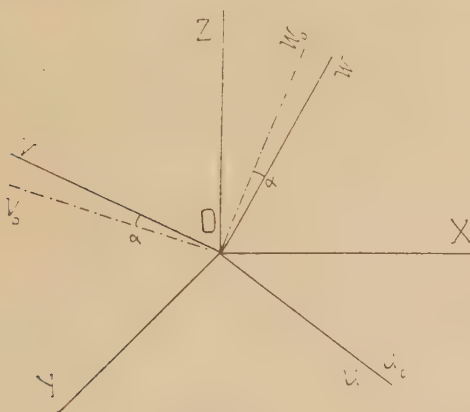


Fig. 8.

variera d'un liquide à l'autre. Comme les rotations entre deux chocs, les amplitudes des oscillations seront limitées à des angles de quelques minutes ; mais les deux hypothèses, rotation ou oscillation, conduisent à des répartitions très différentes des intensités entre la raie non changée de longueur d'onde et les radiations que ces fluctuations d'orientation font apparaître dans le spectre de la lumière diffusée.

Supposons qu'une molécule d'axe Ow (fig. 8) exécute de part et d'autre de Ow_0 des oscillations de faible amplitude, soit $\alpha = \widehat{w_0 Ow}$ l'élongation à l'instant t . Dans le plan équa-

torial, l'axe Ou_0 perpendiculaire au plan wOw_0 , reste fixe tandis que l'axe Ov , perpendiculaire à Ow , fait avec Ov_0 , perpendiculaire à Ow_0 , un angle égal à α . Eclairons la molécule suivant OX , par un faisceau de lumière polarisée dont la vibration $Z_0 \sin \omega t$ est parallèle à OZ et analysons la lumière diffusée dans la direction OY .

Les projections suivant OZ et OX des moments induits dans la molécule sont données par

$$(1) \left\{ \begin{array}{l} \zeta/Z_0 = \left\{ \frac{g + 2g'}{3} \right. \\ \quad \left. + (g - g') \left[(b \sin \alpha - c \cos \alpha)^2 - \frac{1}{3} \right] \right\} \sin \omega t \\ \zeta/Z_0 = (g - g') \\ \quad [bb' \sin^2 \alpha + cc' \cos^2 \alpha - (bc' + cb') \sin \alpha \cos \alpha] \sin \omega t \end{array} \right.$$

(g et g' , réfraktivités principales de la molécule; b , b' et c , c' cosinus directeurs des axes Ov_0 et Ow_0 par rapport aux axes OZ et OX).

Posons

$$x = x_0 \sin st$$

x_0 étant petit, α l'est aussi; prenons $\sin x = x_0 \sin st$, $\cos x = 1$; il vient :

$$(2) \left\{ \begin{array}{l} \zeta/Z_0 = \frac{g + 2g'}{3} + (g - g') \left(c^2 - \frac{1}{3} \right) \sin \omega t \\ \quad + (g - g') bcx_0 \cos (\omega \pm s)t \\ \zeta/Z_0 = (g - g') cc' \sin \omega t \\ \quad + (g - g') \frac{bc' + cb'}{2} x_0 \cos (\omega \pm s)t. \end{array} \right.$$

Ces équations montrent que nous obtenons, en plus de la raie non changée de longueur d'onde, deux raies de même intensité, de pulsations $\omega \pm s$; nous les appellerons encore P et R.

La répartition de la diffusion *anisotrope* entre les trois raies, qui s'obtient en prenant la valeur moyenne du carré du moment induit, est la suivante :

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{branche Q} \\ \text{branches P et R} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} I \rightarrow \frac{4}{45} (g - g')^2 \\ i \rightarrow \frac{1}{15} (g - g')^2 \\ I \rightarrow \frac{1}{15} \alpha_0^2 (g - g')^2 \\ i \rightarrow \frac{1}{20} \alpha_0^2 (g - g')^2 \end{array} \right.$$

Les formules (3) montrent :

1° Que la raie non changée (branche Q) a même intensité que dans la diffusion par une molécule immobile;

2° Que les deux raies P et R sont dépolarisées ($\rho = 3/4$ en lumière incidente polarisée) *et que leur intensité varie comme le carré de l'amplitude des oscillations.*

Mais α_0 est de l'ordre de quelques minutes pour des liquides usuels; l'intensité de l'ensemble des raies P et R diffusées par un certain nombre de molécules qui oscillent n'est qu'une fraction très faible (3×10^{-4} pour $\alpha_0 = 1^\circ$) de l'intensité que diffusent ces mêmes molécules lorsqu'elles tournent. *Au point de vue de la diffusion moléculaire, une molécule « toupie symétrique » dont l'axe oscille de part et d'autre d'une position moyenne peut être confondue avec une molécule immobile.* Un liquide à molécules hétéropolaires est en somme un liquide dont une fraction seulement des molécules sont animées de mouvements de rotation. L'importance des branches P et R diminue devant celle de la branche Q.

Mais, d'autre part, comme toute la diffusion anisotrope d'une molécule oscillante ⁽¹⁾ se retrouve pratiquement dans la branche Q, le facteur de dépolarisation et l'intensité de l'ensemble des trois branches et de la diffusion cohérente n'en sont pas changés.

Enfin le léger étalement de la branche Q, qui était lié à la

(1) Ne pas confondre cette oscillation d'ensemble de la molécule rigide autour d'un axe arbitraire avec les oscillations intramoléculaires qui expliquent l'effet Raman.

multiplicité des niveaux énergétiques correspondant à un même quantum de rotation, disparaît si la molécule reste immobile ou oscille : la diffusion anisotrope des molécules oscillantes est donc monochromatique. En fente très fine, le faible spectre de rotation (branches P et R et branche Q légèrement étalée) n'apparaît pas et la vibration i , dans un liquide à molécules hétéropolaires, paraît monochromatique, tout comme la vibration I dans le benzène.

En résumé, avec des liquides fortement polaires : 1° on doit obtenir un effet Cabannes-Daure faible ; 2° la distribution des intensités doit présenter un seul maximum sur la raie fondamentale ; 3° la vibration i doit paraître monochromatique.

Ces conclusions sont en bon accord avec nos mesures sur l'acide acétique et l'anhydride sulfureux liquide dont les moments permanents ($1,40$ et $1,61 \times 10^{-18}$) sont relativement élevés. Signalons enfin que, dans la comparaison des spectres de diffusion du benzène et du nitrobenzène, on est frappé par la disparition presque totale de l'effet Cabannes-Daure dans ce dernier liquide, qui est beaucoup plus anisotrope que le benzène, mais dont les molécules sont fortement polaires ($3,90 \times 10^{-18}$).

DEUXIÈME PARTIE

OPALESCENCE CRITIQUE DES MÉLANGES BINAIRES

La formule bien connue d'Einstein-Smoluchowski [32]

$$(1) \quad R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\mu^2 - 1)^2 kT\beta$$

qui donne la constante de Lord Rayleigh pour la diffusion cohérente, polarisée, due aux *fluctuations de densité*, montre que l'intensité de cette diffusion est proportionnelle au coefficient de compressibilité isotherme β . Si l'on se rapproche du point critique, le coefficient β augmente rapidement et l'on observe alors une diffusion très importante : c'est le phénomène de *l'opalescence critique* ; ainsi dans le cas de l'éther, l'opalescence au point critique est 750 fois plus intense que la diffusion par le liquide à 35°C.

Pour les mélanges de deux liquides il existe une *température critique de miscibilité complète* au voisinage de laquelle on retrouve une forte opalescence due uniquement aux *fluctuations de concentration*. Ainsi l'eau et l'acide isobutyrique sont miscibles en toutes proportions et donnent une phase unique pour des températures supérieures à 25°,50. A une température $T < 25^\circ,50$ les concentrations des deux phases *en équilibre* sont données par les abscisses des points de rencontre de l'ordonnée T et de la courbe de miscibilité (fig. 9). Au point critique de miscibilité complète ($T = 25^\circ,50$), les deux phases qui se séparent ont même concentration, $\tau_c = 0,36$ (τ_c est le quotient du poids de l'acide isobutyrique par le poids total du mélange). C'est en refroidissant lentement un mélange homogène de concentration

égale à τ_c qu'on obtient le phénomène de l'opalescence critique au voisinage immédiat de la température T_c .

L'opalescence critique des mélanges binaires présente les mêmes caractères optiques que celle des corps purs : la théorie d'Einstein-Smoluchowski montre en effet qu'on obtient l'intensité diffusée en remplaçant dans la formule (1)

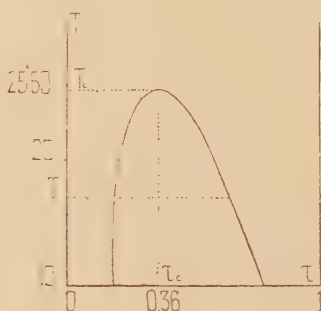


Fig. 9.

le coefficient β par un coefficient caractéristique des fluctuations en concentration et qui devient infini au point critique de miscibilité complète. Aussi dans l'étude de l'opalescence que je fais ici, j'ai simplifié quelques exposés théoriques en n'envisageant que l'opalescence des corps purs, tandis que toutes mes vérifications expérimentales ont porté sur des mélanges binaires.

Cette étude comprend trois parties. J'ai cherché d'abord à vérifier, en mesurant le facteur de dépolarisation dans le domaine de l'opalescence, les conséquences de la théorie du champ moléculaire de Rocard. La deuxième partie est un exposé des théories de l'opalescence critique et de leurs vérifications expérimentales. Enfin de nouvelles mesures optiques sur l'opalescence des mélanges binaires sont décrites dans la troisième partie : elles permettent de préciser l'importance des corrections que doit subir au point critique la formule d'Einstein-Smoluchowski.

CHAPITRE PREMIER

La diffusion par le champ moléculaire et l'opalescence critique.

28. — Le coefficient de compressibilité isotherme, qui s'introduit dans la formule d'Einstein-Smoluchowski, se retrouve dans le calcul du champ moléculaire d'hétérogénéité de Rocard. L'importante diffusion polarisée que l'on observe au voisinage du point critique, et qui est due aux fluctuations de densité, traduit l'augmentation rapide du coefficient β . Comme la diffusion dépolarisée due aux fluctuations d'orientation n'a pas sensiblement augmenté, on voit qu'en l'absence de fluctuations du champ moléculaire le facteur de dépolarisation de la lumière d'opalescence doit tendre rapidement vers zéro. Au contraire, s'il existe une diffusion dépolarisée due aux fluctuations du champ moléculaire d'hétérogénéité, le facteur de dépolarisation doit différer de zéro et rester sensiblement constant dans un intervalle de quelques degrés jusqu'au point critique.

Pour les mélanges de deux liquides, on doit remplacer dans les deux formules qui donnent la diffusion cohérente et la diffusion par le champ moléculaire le coefficient β par un coefficient caractéristique des fluctuations de concentration, qui augmente aussi très rapidement quand on se rapproche de la température critique et l'on voit *que la théorie de Rocard conduit encore à un facteur de dépolarisation constant dans le domaine de l'opalescence*. Dans le cas des mélanges binaires, cette valeur constante φ_c satisferait à la condition

$$\varphi_c = 0,31 \left(\frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right)^2$$

(μ , indice de réfraction du mélange); on peut encore dire que le produit de ρ_c par $\left(\frac{\mu^2 + 2}{\mu^2 - 1}\right)^2$ est constant et égal à 0,31.

Les vérifications expérimentales de Andant et Rocard [11], [33], [1], ont porté sur quatre mélanges binaires. Les nombres donnés par ces auteurs pour le titre τ (quotient du poids du liquide arbitrairement nommé le deuxième, par le poids total du mélange), la température critique T_c , le facteur de dépolarisation ρ_c trouvé constant dans le domaine de l'opalescence, et le produit de ρ_c par $\left(\frac{\mu^2 + 2}{\mu^2 - 1}\right)^2$ pour chacun de ces mélanges, ont été reportés dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

Mélange	τ	T_c	ρ_c	$\rho_c \left(\frac{\mu^2 + 2}{\mu^2 - 1}\right)^2$
Aniline-cyclohexane.	0,464	28°,5	0,030	0,353
Aniline-heptane . .	0,44	57°,9	0,024	0,32
Aniline-térébenthine.	0,55	18°,05	0,030	0,32
Eau-phénol. . .	0,36	66°,45	0,019	0,312

Eu égard aux approximations faites dans le calcul du champ moléculaire, on doit considérer l'accord des résultats expérimentaux et théoriques comme très satisfaisant.

25. — Pour nos mesures du facteur de dépolarisation dans le domaine de l'opalescence, nous avons choisi des mélanges binaires dont la température critique ne diffère pas trop de la température du laboratoire; avec le thermostat dont nous disposions, leur température était maintenue facilement constante à 0°,01 pendant plusieurs minutes, au voisinage du point critique. De plus tous les liquides qui entrent dans ces mélanges ont été distillés dans le vide; cette distillation débarrasse les liquides de leurs poussières et

de leurs impuretés fluorescentes. Dans le tableau XV, nous donnons pour chacun des mélanges binaires : le titre, la température critique de miscibilité complète et la valeur de ρ_c prévue par la théorie de Rocard.

TABLEAU XV

Mélange	τ	T_c	ρ_c
I. Eau-acide isobutyrique . . .	0,36	25°,50	0,010
II. Hexane-nitrobenzène . . .	0,52	19°,40	0,023
III. Aniline-cyclohexane . . .	0,49	28°,90	0,031
IV. Eau-triéthylamine . . .	0,52	19°,38	0,016

Notre montage, qui comporte l'emploi d'un biréfringent et d'un nicol (méthode de Cornu), est illustré par la figure 10.

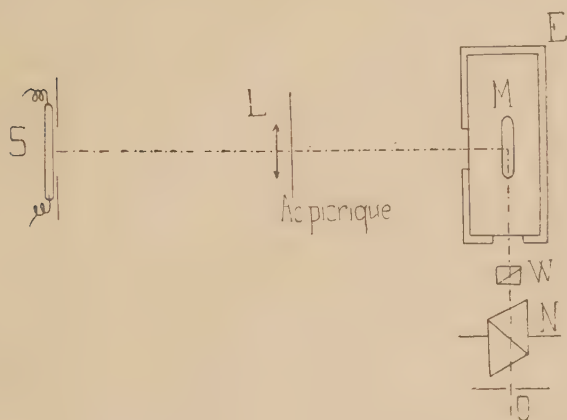


Fig. 10.

Une lentille achromatique L (diamètre, 5 cm ; distance focale 30 cm) projette en vraie grandeur une longueur de 4 cm du filet lumineux d'une lampe à vapeur de mercure S, dans le mélange opalescent M placé au milieu de l'étuve E.

La lumière diffusée à 90° du faisceau incident est examinée à travers un biréfringent W (Wollaston en quartz) dont les arêtes sont horizontales, et un nicol mobile N. Les deux images du faisceau, dues aux vibrations i et I , apparaissent l'une au-dessus de l'autre et peuvent être amenées à l'égalité d'éclat pour deux orientations de la section principale du nicol faisant entre elles l'angle 2α ; on a

$$\rho = \frac{i}{I} = \operatorname{tg}^2 \alpha.$$

Les valeurs de ρ sont de l'ordre de 10^{-2} ; donc $\operatorname{tg} \alpha = 10^{-1}$. La précision dans la mesure de 2α atteint $20'$; donc $\Delta\alpha = 10' = 3 \times 10^{-3}$ radian. Comme $\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{2\Delta\alpha}{\operatorname{tg} \alpha}$, l'erreur relative sur ρ est inférieure à 6×10^{-2} ; le chiffre des millièmes est donc connu avec certitude.

Les erreurs systématiques qui tendent toutes à augmenter la valeur de ρ , ont été réduites ou éliminées ; en particulier le faisceau incident est peu ouvert ($\frac{1}{12}$) et la profondeur éclairée est faible (4 cm) : la correction de convergence [1] n'atteint pas 0,001. De plus toute trace de fluorescence est complètement éliminée par l'interposition sur le faisceau incident d'une gélatine teinte à l'acide picrique.

Les mesures ont été faites à différentes températures T , comprises dans un intervalle de plusieurs degrés au-dessus du point critique (1). Leurs résultats sont traduits par les courbes de la figure 11 : nous avons porté en abscisses les valeurs de $\Delta T = T - T_c$ et en ordonnées les valeurs expérimentales de 100ρ . On voit qu'avec tous ces mélanges, pour des valeurs décroissantes de ΔT , ρ diminue, passe par un minimum (à environ 1° du point critique) et augmente

(1) Pour le mélange IV, eau-triéthylamine, qui est homogène aux basses températures et se sépare en deux couches *au-dessus* de $19^\circ,88$, les mesures ont été faites à des températures inférieures à $19^\circ,88$.

ensuite très rapidement jusqu'au point critique ($\Delta T = 0$) où il prend respectivement les valeurs ci-dessous :

Mélange	I	II	III	IV
ρ pour $\Delta T = 0$	0,022	0,024	0,018	0,011

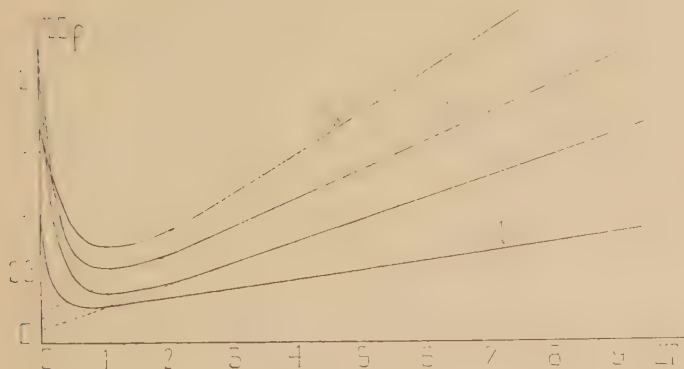


Fig. 11.

26. Interprétation des courbes expérimentales. — Une partie quasi-rectiligne, dans chacune de ces courbes, traduit la diminution de ρ quand on s'approche de la température critique. Cette diminution provient de ce que les réémissions de lumière fortement dépolarisée (diffusion anisotrope, fluorescence) perdent peu à peu de leur importance par rapport à l'opalescence provenant des fluctuations de concentration. La variation linéaire de ρ en fonction de ΔT montre que la vibration I (perpendiculaire au plan des rayons incident et diffusé) varie en raison inverse de ΔT , ce que j'ai d'ailleurs vérifié dans l'intervalle $2^\circ < \Delta T < 10^\circ$ (voir p. 105). *Si cette lumière d'opalescence est complètement polarisée, les droites correspondantes doivent passer par l'origine.* En réalité on a une très faible ordonnée à l'origine, ρ_0 , qui représente la valeur non nulle du facteur de dépolarisation de la lumière d'opalescence. Les graphiques de la figure 11 donnent pour

ρ_0 des valeurs de l'ordre de 0,001 pour le mélange I et de 0,002 pour les trois autres mélanges. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles prévues par la théorie du champ moléculaire de Rocard (voir tableau XV, p. 65) et ne paraissent pas liées à l'indice du mélange, comme l'exige cette théorie. La convergence du faisceau incident entraînant une correction de 0,001, on peut poser, *qu'à la précision de nos mesures près, la lumière d'opalescence est complètement polarisée.*

L'augmentation de ρ au voisinage immédiat du point critique s'explique bien par la *diffusion secondaire*. Le volume du mélange binaire, éclairé par le faisceau incident (volume diffusant), dont l'intensité lumineuse augmente rapidement, joue le rôle d'une source primaire et provoque une *diffusion secondaire, partiellement dépolarisée, dont l'intensité croît plus vite que celle de la diffusion primaire si ΔT est suffisamment petit* (elle croît sensiblement comme $\left(\frac{1}{\Delta T}\right)^2$ quand la diffusion primaire croît comme $\frac{1}{\Delta T}$). Nous allons montrer, par le calcul et par des vérifications expérimentales, que la vibration i qu'on observe au voisinage immédiat du point critique est due à la diffusion secondaire et non à une dépolarisation partielle de la diffusion primaire.

27. *Calcul de la diffusion secondaire.* — Soit un petit élément de volume dv , pris autour du point M dans le mélange binaire. Supposons-le éclairé par de la lumière polarisée rectilignement; il devient une source lumineuse qui vibre parallèlement à la vibration incidente. Soit O le centre d'un autre élément de volume; outre la lumière incidente, qui provoque la diffusion primaire, le volume O reçoit les vibrations lumineuses incohérentes que lui envoie chacun des éléments de volume tels que M.

PREMIER CAS. — *La lumière excitatrice (et par conséquent la diffusion primaire), vibre parallèlement à OZ (fig. 12).*

Nous caractériserons la diffusion secondaire, observée dans la direction OY, par l'intensité de ses composantes X_z et Z_z parallèles à OX et OZ. Soient θ , φ et r les coordonnées sphériques du point M. Le long du rayon OM se propage une vibration, dont l'amplitude au point M est proportionnelle à

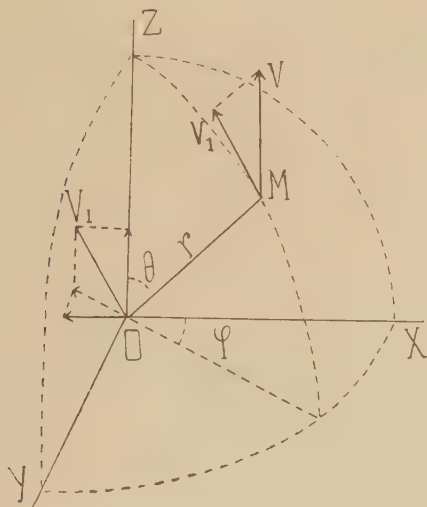


Fig. 12.

$\sin \theta$; ses projections sur OX et OZ varient comme $\sin \theta \cos \theta \cos \varphi$ et $\sin^2 \theta$. Au point O, les carrés des composantes des moments induits parallèles à OX et OZ seront proportionnels à

$$\frac{(\sin \theta \cos \theta \cos \varphi)^2}{r^2} dv \quad \text{et} \quad \frac{(\sin^2 \theta)^2}{r^2} dv$$

avec

$$dv = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$$

et enfin les intensités des composantes X_z et Z_z de la diffu-

sion secondaire seront données par les intégrales triples étendues à tout le volume diffusant

$$(1) \begin{cases} X_z = \int \int \int_v \sin^3 \theta \cos^2 \theta \cos^2 \varphi d\theta d\varphi dr \\ Z_z = \int \int \int_v \sin^5 \theta d\theta d\varphi dr. \end{cases}$$

DEUXIÈME CAS. — La lumière excitatrice (et par conséquent la diffusion primaire) vibre parallèlement à OY (fig. 13).

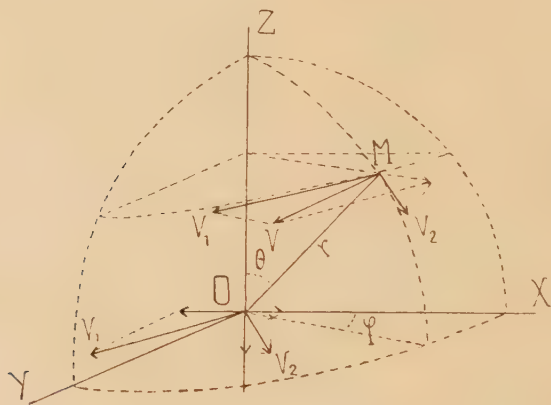


Fig. 13

Traçons la sphère de centre O et de rayon OM ; la vibration émise par le point M, qui se propage le long de MO, est parallèle au plan tangent à la sphère en M ; ses projections : V_1 sur la tangente au cercle parallèle et V_2 sur la tangente au cercle méridien passant par M, varient comme $\cos \varphi$ et $\sin \varphi \cos \theta$. Ces deux composantes sont en phase ; leurs projections sur OX et OZ sont respectivement :

$$\begin{aligned} V_{1z} &= 0, & V_{1x} &= -\cos \varphi \sin \varphi ; \\ V_{2z} &= \sin \varphi \sin \theta \cos \theta, & V_{2x} &= \sin \varphi \cos \varphi \cos^2 \theta. \end{aligned}$$

Au point O, les carrés des composantes des moments induits parallèles à OX et OZ seront proportionnels à :

$$\frac{[\sin \varphi \cos \varphi (\cos^2 \theta - 1)]^2}{r^2} dv \quad \text{et} \quad \frac{(\sin \varphi \sin \theta \cos \theta)^2}{r^2} dv$$

avec

$$dv = r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, dr,$$

et enfin les intensités des composantes X_y et Z_y de la diffusion secondaire seront données par les intégrales triples étendues à tout le volume diffusant

$$(2) \quad \begin{cases} X_y = \int \int \int_v \sin^5 \theta \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi \, d\theta \, d\varphi \, dr \\ Z_y = \int \int \int_v \sin^3 \theta \cos^2 \theta \sin^2 \varphi \, d\theta \, d\varphi \, dr. \end{cases}$$

Si le volume diffusant admet les trois plans de coordonnées pour plans de symétrie, il suffit de multiplier par 8 l'intégrale définie, étendue seulement au volume limité par un octant. Si le volume diffusant est de révolution autour de OZ, l'intégration par rapport à φ montre que :

$$X_z = Z_y \quad \text{et} \quad Z_z = 8X_y.$$

Enfin si le volume diffusant est sphérique on trouve de plus que X_y , X_z et Z_y sont égaux comme l'exige la symétrie.

Pour nous rapprocher davantage de nos expériences, prenons pour volume diffusant un disque aplati suivant OZ, de centre O ; soient $2H$ sa hauteur, R le rayon de cercle de base (fig. 14). On passe facilement des coordonnées sphériques aux coordonnées cylindriques φ , ρ et h par les relations

$$\begin{cases} r^2 = h^2 + \rho^2 \\ \cos^2 \theta = \frac{h^2}{h^2 + \rho^2} \\ dv = \rho \, d\varphi \, dh \, d\rho. \end{cases}$$

Après une intégration par rapport à φ , les intégrales (1) et (2) deviennent

$$\begin{cases} Z_y = X_z = 2\pi \int_{\rho=0}^{\rho=R} \int_{h=0}^{h=H} \rho^3 h^2 (\rho^2 + h^2)^{-3} d\rho dh \\ X_y = \frac{1}{8} Z_z = \frac{\pi}{2} \int_{\rho=0}^{\rho=R} \int_{h=0}^{h=H} \rho^5 (\rho^2 + h^2)^{-3} d\rho dh. \end{cases}$$

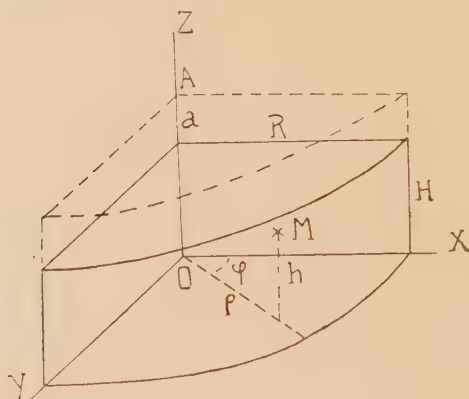


Fig. 14.

Le calcul de ces dernières intégrales nous a conduit aux résultats suivants :

$$(3) \begin{cases} Z_y = X_z = \frac{\pi}{4} \left(R \operatorname{Arc} \operatorname{tg} \frac{H}{R} + \frac{R^2 H}{R^2 + H^2} \right) \\ X_y = \frac{1}{8} Z_z = \frac{\pi}{4} \left(\frac{3}{4} R \operatorname{Arc} \operatorname{tg} \frac{H}{R} - \frac{1}{4} \frac{R^2 H}{R^2 + H^2} + H \log_e \frac{H^2 + R^2}{H^2} \right). \end{cases}$$

On peut déjà voir sur ces formules que si la lumière incidente vibre suivant OY (dans ce cas, on n'observe pas de diffusion primaire), la diffusion secondaire n'a pas même intensité dans i (X_y) et dans I (Z_y). En particulier si nous supposons H petit devant R , on peut écrire :

$$(4) \quad \begin{cases} Z_y = \frac{\pi H}{2} \\ X_y = \frac{\pi H}{8} \left(1 - 4 \log_e \frac{H}{R} \right), \end{cases}$$

d'où :

$$\rho = \frac{X_y}{Z_y} = \frac{1}{4} + \log_e \frac{R}{H}.$$

Pour $R = 10 H$, on trouve $\rho = 2,60$.

Ainsi, au centre du volume diffusant, le facteur de dépolari-
sation de la diffusion secondaire serait plus grand
que 1.

Mais dans nos mesures du facteur de dépolari-
sation, le Wollaston ne sépare pas complètement les *deux images du*
tube renfermant le mélange binaire, mais seulement les
deux images du faisceau qui se détachent ainsi sur le même
fond [1]. Si donc l'intensité de la diffusion secondaire varie
très lentement quand on s'écarte du faisceau, cette diffusion
va se traduire seulement par une *augmentation de l'inten-*
sité du fond qui sera le même sous chacun des faisceaux
primaires et n'interviendra pas dans nos mesures du facteur
de dépolari-
sation. Au contraire, si l'une des vibrations de la
diffusion secondaire est sensiblement *localisée sur le fais-*
ceau incident, le *contraste, par rapport au fond, de l'une*
des deux images du faisceau est augmenté et par suite le
facteur de dépolari-
sation se trouve modifié.

Il nous faut donc calculer l'intensité de la diffusion secon-
daire en des points du mélange binaire, situés sur l'axe OZ, à
l'extérieur du faisceau primaire.

Prenons un point A de côté $a + H$, a étant petit devant R.
Supposons que la lumière incidente vibre parallèlement
à OY. Les composantes Z'_y et X'_y de la diffusion secondaire au
point A, s'obtiennent en retranchant de la diffusion secon-
daire due à un premier cylindre de hauteur $a + 2H$, la dif-

fusion secondaire due à un second cylindre de hauteur a (fig. 14). On obtient immédiatement :

$$Z'_y = \frac{\pi H}{2} = Z_y.$$

L'intensité de cette composante est donc indépendante de a ; pratiquement, cette relation montre que l'intensité varie lentement quand on s'éloigne du point O : En lumière incidente polarisée dans le plan XOZ la diffusion secondaire n'est pas localisée sur le faisceau primaire mais s'étend à tout le tube dans la vibration I.

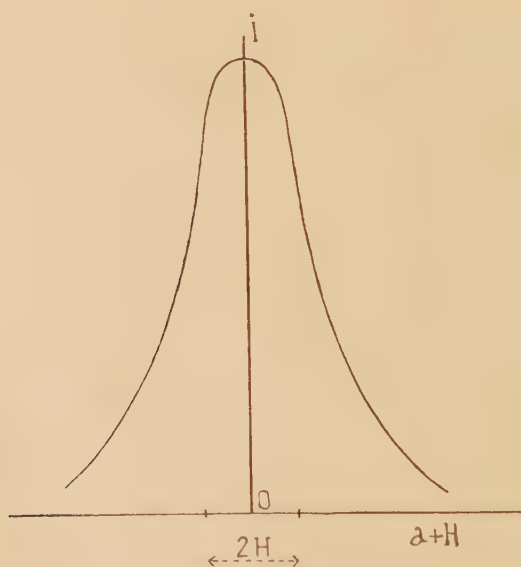


Fig. 15.

Pour le calcul de X'_y , posons $a = kH$; il vient :

$$X'_y = \frac{\pi H}{8} \left[1 - 4 \log_e \frac{H}{R} - 2(k+2) \log_e (k+2) + 2k \log_e k \right].$$

X'_y diffère de X_y .

Pour fixer la répartition des intensités, nous avons posé $\frac{H}{R} = \frac{1}{10}$ et nous avons calculé les valeurs de X'_y pour $k = 0, 1, 2, 3$. En posant égale à 10 l'intensité de la diffusion secondaire X_y au centre du faisceau, on trouve pour X'_y les valeurs suivantes :

k	0	1	2	3
X'_y	7,81	3,78	1,93	0,73

La répartition des intensités dans la vibration i , en lumière incidente polarisée dans le plan XOZ, est donnée par la courbe de la figure 15.

L'intensité décroît rapidement si l'on sort du faisceau ; celui-ci paraîtra seulement élargi par rapport au faisceau primaire.

En lumière incidente polarisée dans le plan XOY on peut prévoir que la vibration Z_z de la diffusion secondaire sera localisée sur le faisceau primaire tandis que la vibration X_z aura sensiblement la même intensité en tous les points du tube ⁽¹⁾.

28. — En réalité, notre volume diffusant n'a pas la forme d'un cylindre aplati mais celle d'un parallélépipède rectangle. Le faisceau incident s'aplatit au voisinage de l'image de la lampe et mesure 2 mm de hauteur et 4 cm de profondeur dans le mélange binaire ; ce mélange est contenu dans un tube cylindrique de 2 cm de diamètre et 8 cm de longueur qu'on examine en bout. Les dimensions du volume diffusant sont donc : $2a = 2$ cm ; $2b = 4$ cm ; $2c = 0$ cm, 2 (fig. 16).

Nous avons calculé l'intensité de la diffusion secondaire au

(1) L'hypothèse $H \ll R$ permet de calculer rapidement la répartition des intensités dans les faisceaux dus à la diffusion secondaire ; le calcul à partir des formules générales (3) conduit aux mêmes conclusions pour l'étendue et la localisation de ces faisceaux. (Note ajoutée sur épreuves).

centre O d'un tel volume, en remplaçant, dans les intégrales (1) et (2) qui donnent X et Z, les coordonnées sphériques r , θ et φ , par les coordonnées cartésiennes x , y , z à partir des relations :

$$\begin{cases} dv = dx \cdot dy \cdot dz & r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \\ \cos^2 \theta = z^2(x^2 + y^2 + z^2)^{-1} & \sin^2 \varphi = y^2(x^2 + y^2)^{-1}. \end{cases}$$

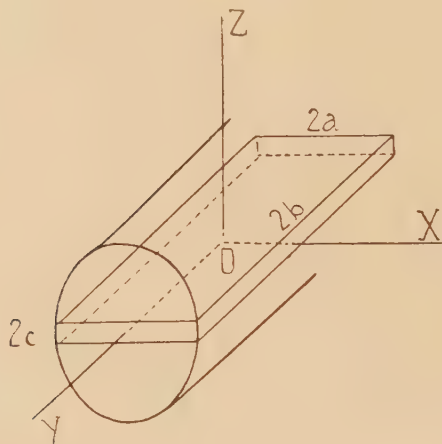


Fig. 10.

On obtient ainsi :

$$(5) \quad \begin{cases} Z_y = 8 \int_0^a \int_0^b \int_0^c z^2 y^2 (x^2 + y^2 + z^2)^{-3} dx dy dz, \\ X_y = 8 \int_0^a \int_0^b \int_0^c x^2 y^2 (x^2 + y^2 + z^2)^{-3} dx dy dz. \end{cases}$$

et des expressions analogues pour Z_x et X_z .

On peut prévoir qu'avec les dimensions du volume diffusant $\left(\frac{c}{a} = \frac{1}{10}\right)$, le rapport $\frac{X_y}{Z_y}$ différera peu de la valeur que nous avons calculée dans l'hypothèse d'un volume diffusant cylindrique dont la hauteur serait le dixième du diamètre de base. Effectivement nous avons trouvé pour ce

rapport la valeur 3,0 (au lieu de 2,6). En supposant que la répartition des intensités de la diffusion secondaire en dehors du faisceau diffère peu de celle calculée dans le cas d'un volume cylindrique, on peut prévoir les aspects suivants pour le tube opalescent, observé dans la direction OY à travers le biréfringent :

1° *On éclaire suivant OX par de la lumière naturelle.*

D'après nos calculs sur la diffusion secondaire on doit obtenir :

dans la vibration I, un faisceau très intense dû à la diffusion primaire, légèrement élargi par la composante Z_z de la diffusion secondaire, et un fond dû à la composante Z_y (fig. 17 a);

dans la vibration i, un faisceau dû à la composante X_y et un fond dû à la composante X_z de la diffusion secondaire.

A travers le Wollaston on doit voir, se détachant sur l'ensemble des deux fonds, deux faisceaux superposés ; *on mesurera donc un facteur de dépolarisation ρ non nul.*

2° *La lumière incidente vibre parallèlement à OZ (fig. 17 b).*

La trace du faisceau disparaît dans l'image i qui se réduit au fond produit par la composante X_z de la diffusion secondaire. A travers le Wollaston, on ne doit voir se détachant sur ce fond que le faisceau donné par l'image I ; *on trouvera donc que le facteur de dépolarisation est nul.* Dans l'hypothèse de Rocard, au contraire, qui prévoit en lumière incidente naturelle une dépolarisation de la diffusion primaire, on devrait trouver ici un facteur de dépolarisation égal à $\frac{\rho}{2}$.

Avec le mélange (1), pour $\Delta T = 0^{\circ}, 15$, j'ai vérifié que ρ passe de 0,015 à 0,0015 quand on place sur le faisceau incident un nicol dont la section principale est verticale. *Il faut donc rejeter l'hypothèse d'une diffusion primaire partiellement dépolarisée.*

3° *La lumière incidente vibre parallèlement à OY* (fig. 17 c).

La trace du faisceau incident disparaît dans l'image I qui est réduite au fond provenant de la composante Z_y ; elle subsiste dans l'image i , la composante X_y étant localisée sur le faisceau incident. A travers le Wollaston on ne doit voir qu'un faisceau se détacher sur le fond; on doit trouver $\rho = \infty$.

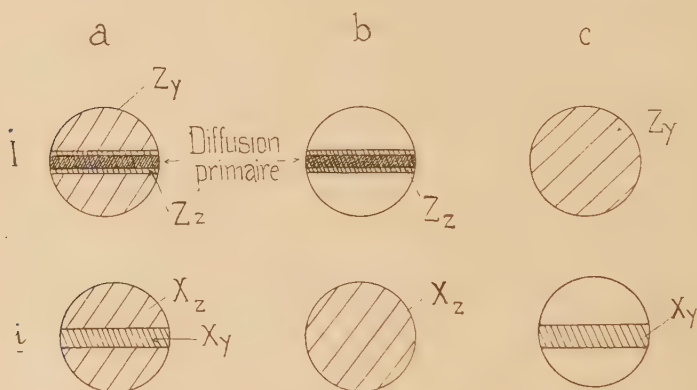


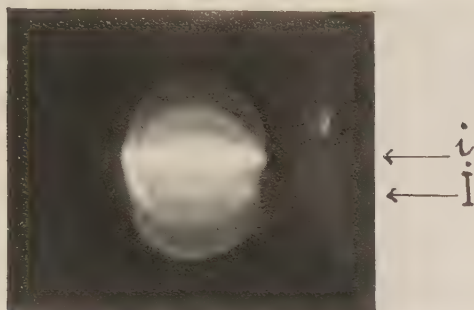
Fig. 17.

On a obtenu le cliché *a* de la planche II en remplaçant le nicol par une chambre photographique. Le mélange étudié est encore le mélange (1) à $0^{\circ},15$ du point critique. L'image du faisceau la plus intense est due à la vibration i ; la faible trace du faisceau dans la vibration I s'explique par la convergence du faisceau incident et par la diffusion dépolarisée due aux fluctuations d'orientation des molécules anisotropes; j'ai mesuré $\rho = 5$ alors qu'une légère dépolarisation de la lumière d'opalescence conduirait à la valeur $\rho = 1$.

On voit qu'il faut attribuer l'augmentation de ρ au voisinage du point critique, à la superposition d'une diffusion secondaire partiellement dépolarisée à la diffusion primaire complètement polarisée.

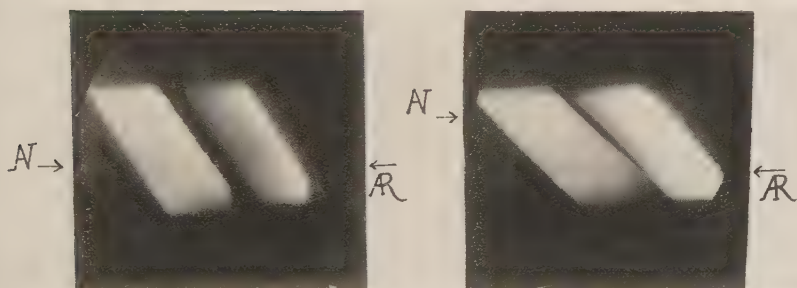
OPALESCENCE CRITIQUE DES MÉLANGES BINAIRES

a



a) Mesures de dépolarisation.

b



Mélange I

Mélange II

b) Comparaison des intensités des diffusions avant (*N*) et arrière (*R*).

CHAPITRE II

Etude critique des théories de l'opalescence et de leurs vérifications expérimentales.

La théorie d'Einstein-Smoluchowski conduit à une opalescence infinie au point critique; il est inutile d'en appeler aux vérifications expérimentales pour conclure à l'impossibilité d'un tel phénomène : cette théorie tombe donc en défaut au point critique. Les théories de Ornstein-Zernike, de Placzek et de Rocard, qui échappent à cette objection, seront plus faciles à exposer après un rappel de la théorie thermodynamique de la diffusion de la lumière par les fluides purs. Des théories de la diffusion par les mélanges binaires, nous rappellerons les résultats de l'exposé très complet de Raman et Ramanathan et les corrections que la théorie de Rocard y apporte au voisinage du point critique de miscibilité complète. Nous terminerons ce chapitre par une critique des recherches expérimentales sur l'opalescence des corps purs et des mélanges binaires, antérieures à notre travail.

29. Théorie thermodynamique de la diffusion de la lumière par un fluide pur. — Le volume du fluide est partagé en petits éléments de volume où les électrons des molécules vibrent en phase sous l'action de la force sinusoïdale $\vec{Z}$, parallèle à OZ (onde incidente). Si dans le volume élémentaire Δv la constante diélectrique ϵ varie de $\delta\epsilon$, le rayonnement diffusé à angle droit a son amplitude proportionnelle à $\delta\epsilon \cdot \Delta v$ et le

champ électrique z envoyé au point P, sur OY, à la distance D est égal à :

$$z = \frac{\pi Z}{D\lambda^2} \delta\varepsilon \cdot \Delta v.$$

Si l'on admet que les fluctuations de densité se font au hasard, il n'y a pas de relation de phase entre les champs z émis par les différents éléments de volume et l'on trouve pour la constante de Lord Rayleigh, en lumière incidente naturelle,

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\overline{\delta\varepsilon})^2 \cdot \Delta v.$$

D'autre part, Rocard a montré [36] que dans un volume élémentaire la variation $\delta\varepsilon$ de la constante diélectrique était liée à la variation $\delta\rho$ de la densité par la relation

$$\frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon - 1} = \frac{\delta\rho}{\rho}.$$

La constante de Lord Rayleigh s'écrit enfin en remplaçant ε par μ^2 (μ : indice de réfraction du fluide)

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\mu^2 - 1)^2 \cdot \left(\frac{\delta\rho}{\rho} \right)^2 \cdot \Delta v.$$

Le carré moyen des fluctuations de densité à température constante s'obtient en écrivant que l'écart moyen de l'énergie utilisable, au cours des fluctuations, est égal à $\frac{kT}{2}$. Mais cet écart d'énergie utilisable, c'est le travail $\mathfrak{E}$ qu'il faut fournir au volume Δv pour porter la densité de ρ à $\rho + \delta\rho$:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E} &= - \int (p - p_0) dv = - \int (p - p_0) \Delta v \frac{dv}{\Delta v} \\ &= \Delta v \int_{\rho}^{\rho + \delta\rho} (p - p_0) \frac{d\rho}{\rho} \\ &= \Delta v \left[\frac{\rho}{2} \frac{\partial p}{\partial \rho} \left(\frac{\delta\rho}{\rho} \right)^2 + \frac{\rho^2}{6} \frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \left(\frac{\delta\rho}{\rho} \right)^3 + \frac{\rho^3}{24} \cdot \frac{\partial^3 p}{\partial \rho^3} \cdot \left(\frac{\delta\rho}{\rho} \right)^4 + \dots \right] \end{aligned}$$

En limitant ce développement à son premier terme, seul important pour des fluctuations petites, on trouve que le carré moyen des fluctuations de densité dans l'élément de volume Δv satisfait à la relation :

$$\overline{\left(\frac{\delta \rho}{\rho}\right)^2} \cdot \Delta v = kT\beta.$$

($\beta = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$, coefficient de compressibilité isotherme).

La constante de Lord Rayleigh s'écrit donc :

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (u^2 - 1)^2 kT\beta.$$

C'est la formule d'Einstein-Smoluchowski.

Mais, au point critique, β devient infini, ou encore le travail pour porter la densité de ρ à $\rho + \delta\rho$, limité à son premier terme, devient nul ; notre approximation tombe alors en défaut puisqu'il faudrait admettre que le carré moyen des fluctuations en densité devient infini au point critique. Une généralisation de la formule consiste à utiliser le troisième terme du développement, non nul au point critique, pour le calcul du travail de fluctuation. Rocard a montré que cette généralisation est illusoire parce qu'elle conduit à une valeur de l'intensité diffusée qui n'est plus proportionnelle au volume diffusant.

30. **Théorie d'Ornstein et Zernike.** Ornstein et Zernike [34] ont remarqué que l'indépendance, au point de vue statistique, des éléments de volume, qui est à la base de la théorie de Einstein-Smoluchowski, n'est pas complètement réalisée : *les fluctuations en densité dans de petits éléments de volume voisins ne sont plus indépendantes à cause des forces intermoléculaires.*

Nous avons vu que le champ créé au point P, à la dis-

tance D du volume diffusant, par l'élément du volume Δv est donné par

$$Z = \frac{\pi Z}{D\lambda^2} \cdot \delta \epsilon \cdot \Delta v.$$

L'intensité diffusée par les éléments de volume, $\Delta v_1, \Delta v_2, \dots$, dans la direction OP qui fait un angle θ avec le rayon incident XO est égale à

$$I = \frac{\pi^2}{D^2\lambda^4} Z^2 \left(\sum (\delta \epsilon)^2 (\Delta v)^2 + \sum \sum \delta \epsilon_1 \cdot \delta \epsilon_2 \cdot \Delta v_1 \Delta v_2 \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda} d \sin \frac{\theta}{2} \right) \right)$$

$2d \sin \frac{\theta}{2}$ représentant la différence de marche des ondes diffusées par Δv_1 et Δv_2 .

Si les volumes Δv_1 et Δv_2 sont indépendants au point de vue statistique, $\overline{\delta \epsilon_1 \cdot \delta \epsilon_2} = 0$ et l'on retrouve la formule d'Einstein. Mais dans le cas général, la constante de Lord Rayleigh, en lumière incidente naturelle, pour un angle de diffusion égal à θ , est donnée par

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\mu^2 - 1)^2 \left(\left(\overline{\frac{\partial \rho}{\partial \rho}} \right)^2 \cdot \Delta v + \frac{\overline{\partial \rho_1 \partial \rho_2}}{\rho^2} \Delta v_1 \Delta v_2 \cos cd \right) (1 + \cos^2 \theta)$$

avec

$$c = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}.$$

Ornstein et Zernike posent

$$\begin{cases} \overline{\delta \rho_1 \cdot \delta \rho_2} = \alpha \rho^2 g(r) \\ \overline{\delta \rho^2} = \alpha \rho^2 \end{cases}$$

α étant une constante; $g(r)$ étant une fonction de la distance r des deux éléments de volume. De plus, ces auteurs ont relié la fonction $g(r)$ à la force intermoléculaire $f(r)$, qui agit dans un rayon ϵ_0 , par la relation suivante

$$g(r) = \frac{3F\epsilon^{-kr}}{2\pi\epsilon^2 r^2}.$$

avec $k^2 = \frac{6(1-F)}{\varepsilon_0^2}$ et $F = \int f dv$, l'intégrale étant étendue au domaine d'action de f . La constante de Lord Rayleigh s'écrit alors

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\mu^2 - 1)^2 a(1 + G)(1 + \cos^2 \theta),$$

avec

$$G = \sum \sum \delta \rho_1 \cdot \delta \rho_2 \cdot \Delta v_1 \cdot \Delta v_2 \cos cd.$$

Cette double somme équivaut à une intégrale définie : si l'on prend pour la variable r (distance des volumes élémentaires pris deux à deux) les limites 0 et R on obtient

$$G = \frac{6F}{\varepsilon_0^2 (k^2 + c^2)} \left[1 - e^{-kR} \left(\frac{k \sin cR}{c} + \cos cR \right) \right].$$

Ornstein et Zernike en prenant R infini, trouvent

$$G = \frac{6F}{\varepsilon_0^2 (k^2 + c^2)}.$$

Mais $k^2 = \frac{6(1-F)}{\varepsilon_0^2}$; d'autre part Ornstein et Zernike mon-

trent que $\frac{a}{1-F}$ est égal au carré moyen des fluctuations dans un volume grand par rapport aux dimensions moléculaires : pour un tel volume on peut se fier à la thermodynamique statistique et poser

$$\frac{a}{1-F} = \frac{R_1 T^2}{N}.$$

La constante de Lord Rayleigh s'écrit enfin

$$R = \frac{\pi^2 (\mu^2 - 1)^2}{2\lambda^4} \frac{\frac{R_1 T}{N} (1 + \cos^2 \theta)}{\frac{1}{\beta} + \frac{R_1 T}{\nu} \times \frac{8}{3} \frac{\pi^2 \varepsilon_0^2}{\lambda^2} \left(\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} \right)^2}.$$

(R_1 , constante des gaz parfaits; v , volume moléculaire; N , nombre d'Avogadro).

31. Conséquences de la théorie d'Ornstein-Zernicke. —
1° Pour une valeur non nulle de l'angle θ , l'intensité de la lumière diffusée reste *finie* au point critique où β augmente infiniment, mais *la loi en λ^{-4} s'y trouve remplacée par une loi en λ^{-2}* ; on trouve en effet

$$R_c = \frac{3}{16} \frac{v}{N} (\mu^2 - 1)^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{\lambda^2 \epsilon_0^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}.$$

2° L'intensité diffusée n'est pas la même dans deux directions également inclinées sur le faisceau incident, correspondant à des angles de diffusion θ et $\pi - \theta$; au point critique

$$\frac{R(\theta)}{R(\pi - \theta)} = \cotg^2 \frac{\theta}{2}.$$

La diffusion avant est plus intense que la diffusion arrière.

3° Rocard a montré [1] que dans la théorie d'Ornstein et Zernike les diffusions avant et arrière diffèrent encore par la couleur, la lumière incidente étant blanche, si l'on n'est pas tout à fait au point critique. Le rapport $\frac{R(\theta)}{R(\pi - \theta)}$ peut, en effet, se mettre sous la forme

$$\frac{R(\theta)}{R(\pi - \theta)} = \frac{A + B\lambda^2}{A + B'\lambda^2}$$

avec $\frac{B}{B'} = \cotg^2 \frac{\theta}{2}$; lorsque θ est égal à quelques degrés, B' est beaucoup plus petit que B et $\frac{R(\theta)}{R(\pi - \theta)}$ qui varie sensiblement comme $1 + \frac{B}{A\lambda^2}$ est beaucoup plus grand pour la lumière bleue que pour la lumière rouge.

La lumière diffusée au voisinage de la direction de propagation du faisceau incident (diffusion avant) sera plus

bleue que celle diffusée dans la direction opposée (diffusion arrière).

4° Enfin si l'on calcule le coefficient d'absorption μ au point critique en cherchant le flux total diffusé dans l'espace on trouve

$$\mu = \frac{3\pi}{8} \frac{\nu}{N} \frac{(\mu^2 - 1)^2}{\lambda^2 \epsilon_0^2} \int_0^\pi \frac{(1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}{\sin^2 \frac{\theta}{2}}.$$

Cette intégrale est infinie. *Le coefficient d'absorption au point critique est encore infini* et l'on retrouve l'impossibilité de la théorie d'Einstein-Smoluchowski.

32. **Théorie de Placzek.** — Cette objection à la théorie de Ornstein et Zernike a été réfutée par Placzek [35].

Au cours de l'exposé de la théorie d'Ornstein et Zernike, nous avons indiqué que ces auteurs en posant infinie la limite supérieure R de l'intégrale qui donne G (voir p. 83) ne prennent de la fonction :

$$G = \frac{6F}{\epsilon_0^2 (k^2 + c^2)} \left[1 - e^{-kR} \left(\frac{k \sin cR}{c} + \cos cR \right) \right]$$

que le premier terme. Au point critique, k qui est proportionnel à $\frac{1}{\rho}$, devient nul; si l'on calcule alors la diffusion

dans la direction du faisceau incident, $c = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = 0$ et G devient infini : *cette valeur infinie de la constante de Lord Raleigh est à l'origine de la valeur infinie du coefficient d'absorption.*

L'approximation de Ornstein et Zernike, qui revient à poser $e^{-kR} = 0$ quel que soit k , n'est plus légitime au voisinage du point critique où k tendant vers zéro, le produit kR (R , rayon du volume diffusant supposé sphérique) devient plus petit que 1. Le calcul correct de l'intégrale G conduit à

dés formules qui donnent au point critique des valeurs finies pour le coefficient d'absorption et pour la constante de Lord Rayleigh relative à un angle de diffusion nul ; *mais ces valeurs dépendent des dimensions R du volume diffusant.*

Au point de vue des vérifications expérimentales, il est important de préciser l'écart de température $\Delta T = T - T_c$ (T_c : température critique) à partir duquel les formules d'Ornstein et Zernike cessent d'être valables ; c'est évidemment lorsque le domaine de corrélation des fluctuations, qui varie comme $\frac{1}{k}$, est du même ordre de grandeur que les dimensions du volume diffusant. A partir de l'expression de k , donnée par Ornstein et Zernike, en tenant compte que ε_0 est de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires, Placzek déduit que k est voisin de $10^{12} \Delta T$ et qu'en conséquence, si $R = 1$ cm, les formules d'Ornstein et Zernike sont valables jusqu'à 10^{-12} degré du point critique. Le fluide dont la température *uniforme* diffère de la température critique de moins de 10^{-12} degré, pour lequel valent les formules de Placzek, étant impossible à obtenir et à maintenir homogène, on doit conclure que la correction de Placzek n'ajoute rien à la formule d'Ornstein et Zernike dans tous les cas réalisables expérimentalement.

33. **Théorie de Rocard.** — Dès 1928, dans une étude critique de la théorie d'Ornstein et Zernike, Rocard [1] remarquait que ces auteurs introduisent dans leurs calculs des forces d'intensité rapidement décroissantes avec la distance, c'est-à-dire en somme des forces capillaires, mais qu'ils font disparaître leur action dans un grand volume en admettant qu'elles s'intègrent dans un terme de compressibilité pure, et il concluait :

« Nous admettrions volontiers que le travail nécessaire pour produire la fluctuation $\frac{\delta \rho}{\rho}$ dans l'élément de volume Δv ne se compose pas seulement de la valeur classique mais

contient d'autres termes exprimant que dès qu'une petite fluctuation de densité a lieu, le volume Δv prend une sorte de tension superficielle non nulle par rapport aux éléments voisins, tension contre laquelle il faut travailler pour faire passer de nouvelles molécules dans Δv . Ces termes supplémentaires ne doivent pas, *à priori*, s'annuler au point critique... En un mot, l'opalescence critique pourrait être représentée par la formule d'Einstein à condition d'y remplacer la compressibilité isotherme β qui devient infinie au point critique, par un coefficient β' qu'il reste à évaluer ».

C'est le calcul du coefficient β' qui est à la base de la théorie de Rocard, publiée en 1933 [36], que nous allons résumer.

Dans une théorie correcte des fluctuations d'une grandeur (telle la densité) on doit exprimer le travail de fluctuation par des relations valables non seulement pour le corps en équilibre, mais aussi pour le corps à l'état *fluctué*. Ainsi lorsque la densité ρ varie de $\delta\rho$ dans le volume Δv il n'est pas correct de supposer que dans ce volume la pression est uniforme et égale à p tandis qu'à l'extérieur elle est constante et égale à p , (voir p. 80). En réalité il y a à chaque instant dans le fluide une distribution de densité comportant des dérivées $\frac{\partial\rho}{\partial x}$, $\frac{\partial\rho}{\partial y}$, ..., $\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}$, ..., (x, y et z étant des coordonnées d'espace) que l'on doit considérer comme définies à chaque instant et qui sont d'ailleurs continues.

On sait, d'autre part, que la pression interne P_i en un point du fluide est égale, d'après le théorème du viriel, à $\frac{1}{3v} \sum r f(r)$, $f(r)$ étant la force qui s'exerce entre deux molécules à la distance r et la somme devant être étendue à tous les couples de molécules situés dans le volume v . Si v est égal au volume moléculaire, nous avons en tout N molécules et la pression interne s'écrit

$$P_i = \frac{1}{2} \frac{N}{3v} \int r f(r) 4\pi r^2 dr \frac{N}{v} = \frac{a}{v^2}$$

$4\pi r^2 dr \frac{N}{v}$ étant le nombre total de molécules situées à une distance comprise entre r et $r + dr$.

Si l'on suppose une distribution en densité *hétérogène* autour du point où l'on cherche P_i , le nombre de molécules par unité de volume, $\nu = \frac{N}{v}$, sera une fonction du lieu et on aura

$$P_i = \frac{N}{6v} \int r^3 f(r) dr \cdot \sin \theta d\theta d\varphi \left(\nu + \frac{\partial \nu}{\partial x} x + \dots + \frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2} \frac{x^2}{2} + \dots \right),$$

ou en tenant compte des relations

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

entre les coordonnées polaires r , θ et φ et les coordonnées rectangulaires x , y , z ,

$$P_i = \frac{N^2}{6v^2} \left[\int 4\pi r^3 f(r) dr + \frac{2\pi}{3} \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right) \int r^5 f(r) dr + \dots \right]$$

qu'on peut mettre sous la forme

$$P_i = \frac{a}{v^2} \left[1 + \frac{\sigma^2}{6\rho} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right) \right] = P + \delta P.$$

Si l'on reprend maintenant le calcul du travail nécessaire pour ramener à l'état d'équilibre le petit volume Δv dont la densité a augmenté de $\delta \rho$, on voit qu'au travail classique

$$\Delta v \int_0^{\delta \rho} (p - p_0) \frac{dp}{\rho} = \Delta v \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \frac{\partial p}{\partial \rho} \left(\frac{\delta \rho}{\rho} \right)^2 = \frac{\Delta v}{2} \frac{1}{\beta} \left(\frac{\delta \rho}{\rho} \right)^2,$$

il faut ajouter le travail nécessaire pour réduire à zéro l'écart de pression δP , soit

$$(1) \quad - \Delta v \frac{a \sigma^2}{6v^2} \int_0^{\delta \rho} \left(\frac{\partial^2 (\delta \rho)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 (\delta \rho)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 (\delta \rho)}{\partial z^2} \right) \frac{d(\delta \rho)}{\rho^2}.$$

S'il y a corrélation entre $\delta\rho$ et $\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$, on doit trouver pour l'intégrale (1) une valeur non nulle et par suite un travail non nul pour créer les fluctuations de densité au point critique.

Pour calculer cette corrélation, Rocard montre qu'on peut rendre compte des fluctuations de densité dans un fluide quelconque en ignorant l'agitation thermique et en la remplaçant par un système de n ondes de compression isotherme (du type de celles employées par Debye dans le problème des chaleurs spécifiques) dont l'énergie totale, dans le volume Δv , est égale à $\frac{R_1 T}{N}$, n restant arbitraire.

L'expression du travail élémentaire de fluctuation devient alors

$$\frac{\Delta v}{2} \left(\frac{1}{\beta} + \frac{2\pi^2 a \sigma^2}{3v^2 \lambda^2} \right) \left(\frac{\delta\rho}{\rho} \right)^2$$

(λ est la longueur moyenne des ondes qui propagent les fluctuations de densité). Il s'ensuit pour la constante de Lord Rayleigh de la lumière d'opalescence, en lumière incidente naturelle

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\mu^2 - 1)^2 \frac{R_1 T}{N} \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{2\pi^2 a \sigma^2}{3v^2 \lambda^2}}.$$

Enfin, au point critique, $\beta \rightarrow \infty$ et

$$R = \frac{3}{4} (\mu^2 - 1)^2 \frac{R_1 T}{N\lambda^4} \frac{v^2 \lambda^2}{a \sigma^2} (1 + \cos^2 \theta).$$

L'intensité diffusée reste finie ; la constante de Lord Rayleigh et le coefficient d'absorption varient comme λ^{-4} ; corrélativement les diffusions dans deux directions également inclinées sur la normale au faisceau incident sont également intenses.

34. Théorie de la diffusion de la lumière par les mélanges binaires. — Dans un mélange binaire liquide, les fluctua-

tions locales de concentration de l'un des constituants provoquent des fluctuations de la constante diélectrique et par suite une diffusion proportionnelle au carré moyen des fluctuations en concentration. Au voisinage du point critique de miscibilité complète, on observe encore une forte opalescence.

La théorie de la diffusion de la lumière par les mélanges binaires a été développée primitivement par Einstein [32]. La théorie plus récente de Raman et Ramanathan [37] est plus complète : elle tient compte des fluctuations locales de densité du mélange considéré comme un liquide pur. Ces auteurs ont évalué le travail nécessaire pour produire, par voie isotherme, un accroissement δm_1 et δm_2 des masses m_1 et m_2 de chacun des composants qui entrent dans l'unité de volume du mélange. Le théorème de Boltzman permet d'obtenir les carrés moyens des fluctuations en concentration et en densité dans le volume élémentaire Δv . La constante de Lord Rayleigh, pour un angle de diffusion quelconque, s'en déduit immédiatement. On trouve

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{R_1 T}{N} \left[\frac{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \right)^2}{m_1 \left(v_2 \frac{\partial p_2}{\partial k} - s_2 \frac{\partial \Phi}{\partial k} \right)} + \rho^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \right] (1 + \cos^2 \theta)$$

($k = \frac{m_2}{m_1}$ est la concentration ; R_1 , constante des gaz parfaits ; N , nombre d'Avogrado ; v_2 , volume spécifique, p_2 , pression partielle, du constituant « 2 » dans la vapeur saturante ; s_2 , variation de volume du mélange liquide quand on y enlève l'unité de masse de « 2 » ; Φ , pression de vapeur saturante du mélange).

Au voisinage du point critique de miscibilité complète, on peut négliger la diffusion due aux fluctuations de densité ; d'autre part on peut supposer $s_2 \frac{\partial \Phi}{\partial k}$ petit devant $v_2 \frac{\partial p_2}{\partial k}$; cela revient à négliger le volume spécifique du

liquide devant celui de sa vapeur; si l'on suppose enfin que la vapeur se comporte comme un gaz parfait on obtient la formule d'Einstein :

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{M_2}{N} \frac{\left(\frac{\delta\varepsilon}{\delta k}\right)^2}{m_1 \cdot \frac{\partial(\log_e p_2)}{\partial k}} (1 + \cos^2 \theta)$$

(M_2 , masse moléculaire du constituant « 2 »). $\delta\varepsilon$ est la variation *locale* de la constante diélectrique provoquée par la variation *locale* de concentration δk . Rocard a montré [36] qu'il faut écrire :

$$\frac{\delta\varepsilon}{\delta k} = \frac{\partial(\mu^2)}{\partial k} = \left[\frac{\mu_2^2 - 1}{\mu_2^2 + 2} - \frac{\mu_1^2 - 1}{\mu_1^2 + 2} \right] \frac{\mu_0^2 + 2}{(k + 1)^2}$$

(μ_1 , μ_2 étant les indices que prendrait le mélange si, sans changer sa densité actuelle, on le remplaçait par les constituants 1, 2, respectivement; μ_0 est l'indice actuel du mélange avec la concentration k), résultat bien différent de $\frac{\partial(\mu^2)}{\partial k}$ que l'on peut déduire des mesures de la variation de μ qu'entraîne la variation de k .

Au point critique de miscibilité complète, p_2 est indépendant de k et la diffusion devient infinie.

Quoique Ornstein et Zernike n'aient pas étendu leur théorie au cas des mélanges binaires, on doit conclure qu'une corrélation entre les fluctuations de concentration de deux éléments de volume voisins va introduire, dans les calculs de la lumière diffusée, un terme correctif qui dépendra de la combinaison $\left(\frac{\lambda}{\sin \frac{\theta}{2}}\right)^2$. On observerait donc encore une

dissymétrie des diffusions avant et arrière dans le domaine de l'opalescence et une loi en λ^{-2} au point critique.

Dans le cas d'un mélange binaire, Rocard [36] a calculé le travail de fluctuation en concentration à partir de formules donnant la pression dans un mélange « fluctué » comme il

l'avait fait dans le cas d'un liquide pur au voisinage du point critique. La constante de Lord Rayleigh reste finie au point critique de miscibilité complète; elle est toujours proportionnelle à λ^{-4} et par suite, les diffusions dans deux directions également inclinées sur la normale au faisceau incident doivent présenter même intensité. Mais, tandis que pour les corps purs au point critique, la formule de Rocard était susceptible de vérifications expérimentales quantitatives, pour les mélanges binaires la complexité des paramètres rend toute vérification précise impossible.

35. Recherches expérimentales sur l'opalescence des corps purs. — Dans l'étude de l'opalescence d'un corps pur, on se heurte à de grosses difficultés expérimentales aussi bien dans la préparation des corps (purification, remplissage des tubes) que dans l'observation même du phénomène. Aussi les études optiques de ce phénomène sont-elles peu nombreuses et très incomplètes.

De ses mesures d'intensité diffusée par l'acide carbonique au point critique, Battacharya [38] déduit que la courbe qui donne la constante de Lord Rayleigh en fonction de λ^{-4} est sensiblement une droite dans le domaine de l'opalescence, qu'elle présente une légère concavité au point critique mais que la loi en λ^{-2} n'est pas vérifiée. Au contraire, les mesures de Kamerlingh Onnes et Keesom [39] sur la lumière diffusée par l'éthylène montrent qu'à partir de $0^{\circ},70$ du point critique l'exposant de λ^{-4} diminue pour atteindre la valeur $0,80$ au point critique.

Mais les comparaisons des intensités diffusées pour différentes longueurs d'ondes sont difficiles à interpréter car au voisinage du point critique, les radiations de faibles longueurs d'ondes sont fortement absorbées le long des trajets des faisceaux incident et diffusé. Aussi doit-on accorder plus d'attention aux mesures d'absorption de Andant [40].

Andant a étudié la variation de l'opalescence critique avec la longueur d'onde pour les radiations visibles de l'arc au mercure : la loi de variation est de la forme λ^{-n} et les courbes logarithmiques sont linéaires. A température décroissante, depuis le début du phénomène jusqu'à $0^{\circ},15$ de T_c , l'opalescence varie comme λ^{-4} . *Au voisinage immédiat du point critique l'opalescence devient proportionnelle à λ^{-2} et il y a passage continu de la première loi à la deuxième.*

Andant explique la diminution de l'exposant de λ^{-4} depuis 4 jusqu'à 2 par le grossissement des amas moléculaires diffusants à mesure que la température se rapproche de sa valeur critique. Il écrit : « La remarque que la polarisation de la lumière diffusée devient moins complète à mesure que l'on se rapproche de la température critique montre que la diffusion se produit alors sur des amas moléculaires dont les dimensions ne sont plus négligeables par rapport aux longueurs d'ondes des radiations incidentes. Le grossissement des particules diffusantes peut être expliqué en admettant les actions entre amas moléculaires voisins envisagées par Ornstein et Zernike, mais la considération de ces actions ne semble nullement indispensable pour expliquer la variation de la loi en λ^{-n} ».

Mais d'une part, les mesures du facteur de dépolarisation pour les corps à l'état liquide et à l'état de vapeur saturante à différentes températures (Ramachandra Rao [41]) n'ont pas été faites assez près du point critique pour qu'on observe l'augmentation du facteur de dépolarisation qui confirmerait l'explication de Andant. Les tubes de verre épais, de faibles diamètres, soumis à de fortes pressions, qui renferment le fluide au point critique se prêteraient d'ailleurs très mal à des mesures précises de facteurs de dépolarisation de l'ordre de 0,01 comme celles que nous avons effectuées sur les mélanges binaires. D'autre part, le grossissement des particules diffusantes ne donnerait pas *exactement et pour*

tous les liquides la valeur 2 pour l'exposant de λ^{-1} . Aussi les mesures de Andant sont-elles citées par Placzek [35] comme l'argument le plus décisif en faveur de la théorie d'Ornstein et Zernike.

36. Critique des recherches expérimentales antérieures sur l'opalescence des mélanges binaires. — Les études optiques de l'opalescence des mélanges binaires, antérieures à celle de Ponte et Rocard, ne permettent pas de trancher en faveur d'une des théories.

Nous vérifierons au chapitre suivant que les mesures d'intensité diffusée à 90° du faisceau incident (comme celles de Fürth [42]) perdent toute validité au voisinage du point critique. Les mesures d'absorption de Zernike [43] ne se rapprochent pas suffisamment du point critique pour que par comparaison avec ses résultats théoriques, Placzek en tire un nouvel argument en faveur de la théorie de Ornstein et Zernike.

Ponte et Rocard [1] ont pensé qu'il était infiniment plus simple et plus convaincant de comparer les intensités et les couleurs des diffusions avant et arrière que de vérifier la loi en λ^{-2} . Les deux mélanges étudiés (eau-phénol, aniline-essence de térébenthine) ayant montré des diffusions avant et arrière de même intensité et de même couleur jusqu'au point critique, ces auteurs ont conclu que la théorie d'Ornstein et Zernike ne s'appliquait pas à la réalité. Les résultats de leurs expériences, publiés en 1928, n'ont pas été retenus par Placzek qui, dans sa critique de la théorie d'Ornstein et Zernike, publiée en 1930 [35] et que nous avons résumée, pense que la diffusion secondaire très importante à cause des grands volumes diffusants utilisés par Ponte et Rocard, doit masquer l'inégalité des diffusions avant et arrière et que l'emploi de petits volumes diffusants, en diminuant l'importance de cette diffusion secondaire, doit permettre d'observer la dissymétrie.

Nos mesures du facteur de dépolarisation nous ont permis de préciser l'importance de la diffusion secondaire avec les volumes diffusants *très aplatis* que nous avons utilisés (chapitre I). De nos calculs, on déduit qu'au point critique, si le facteur de dépolarisation du faisceau diffusé à 90° du faisceau incident est égal à 0,020, la diffusion secondaire vaut le *cinquième* de la diffusion primaire. Ainsi, avec les grands volumes diffusants utilisés par Ponte et Rocard, la diffusion secondaire, plus importante, pouvait masquer une dissymétrie si celle-ci avait été *beaucoup plus faible que celle prévue par la théorie d'Ornstein et Zernike*.

On pouvait craindre aussi qu'avec le mélange eau-phénol, dont la température critique est d'environ 66° , le refroidissement ait été trop rapide pour que tous les points du mélange à l'intérieur d'un gros ballon, restassent à chaque instant à la même température : le trouble pouvait apparaître à la périphérie du ballon alors que la température du centre, dont on observait la diffusion, était encore supérieure de 1 ou 2 dixièmes de degré à celle du point critique. Avec leur deuxième mélange, aniline-essence de térébenthine ($T_c = 18^\circ$) Ponte et Rocard n'ont pu faire des mesures qu'en lumière rouge : la coloration du mélange rendait donc impossible la comparaison des couleurs des diffusions avant et arrière et rendait imprécise la comparaison de leurs intensités.

Il est donc intéressant *d'étendre les mesures de Ponte et Rocard à d'autres mélanges binaires* et en particulier à ceux que j'ai utilisés dans mes mesures de dépolarisation ; contrairement à ceux étudiés par ces auteurs, leur température critique est peu différente de la température ordinaire et leurs constituants s'obtiennent plus facilement purs, incolores et inaltérables à la lumière. J'ai aussi effectué sur quatre mélanges des *mesures d'absorption* pour différentes longueurs d'ondes dans un intervalle de quelques dixièmes de degré au-dessus du point critique : on doit vérifier que corrélativement à un écart à la loi en λ^{-4} doit apparaître une

dissymétrie des diffusions avant et arrière. Enfin, des *mesures de diffusion* sur l'un des mélanges, avec les radiations visibles de l'arc au mercure et dans un intervalle de température de quelques degrés, montrent combien l'interprétation de telles mesures est difficile au voisinage du point critique ; une partie de leurs résultats a été utilisée dans l'interprétation de mes mesures de dépolarisation.

Ces trois séries de recherches expérimentales sont exposées dans le chapitre qui suit.

CHAPITRE III

Etude expérimentale de l'opalescence critique des mélanges binaires.

Cette étude a porté sur les six mélanges suivants :

TABLEAU XVI

N°	Mélange	τ	T_c
I	Eau-acide isobutyrique	0,36	25°,50
II	Hexane-nitrobenzène	0,52	19°,42
III	Aniline-cyclohexane	0,49	28°,90
IV	Eau-triéthylamine	0,52	19°,88
V	Sulfure de carbone-alcool méthylique	0,80	40°,08
VI	Aniline-essence de térébenthine	0,55	14°,60

τ est le titre en poids du liquide nommé le second, T_c est la température critique de miscibilité complète.

J'ai effectué les mesures de diffusion sur le mélange I et les mesures d'absorption sur les mélanges I, II, III et IV ; enfin la comparaison des diffusions avant et arrière a été faite sur les six mélanges.

37. Préparation des mélanges binaires. — La préparation des mélanges binaires exige quelques précautions :

1° Il faut rendre les liquides *optiquement purs*, c'est-à-dire qu'il faut les débarrasser de leurs poussières et de leurs impuretés fluorescentes.

2° Il faut employer des liquides *chimiquement purs* et les

mélanger dans des proportions qui sont celles du mélange critique.

C'est à la distillation dans le vide, sans ébullition, effectuée dans le tube où le mélange sera étudié, qu'il faut recourir pour obtenir des liquides propres au point de vue optique. Cette distillation est particulièrement facile avec des liquides volatils comme l'hexane, le cyclohexane, la triéthylamine, le sulfure de carbone et l'alcool méthylique. L'aniline et le nitrobenzène sont débarrassés de la plus grande partie de leur coloration par une première distillation sous pression réduite; une seule distillation dans le vide suffit ensuite pour rendre l'aniline incolore et peu altérable à la lumière; le nitrobenzène est toujours resté légèrement jaune. Par deux distillations rapides sous la pression normale à partir d'un grand volume initial, on obtient une eau ne présentant aucune trace de fluorescence. Enfin l'acide isobutyrique, soit pur, soit sous une forme de mélange azéotropique, a été distillé plusieurs fois au moyen d'une colonne très puissante.

Une petite quantité d'impureté suffit pour changer considérablement la température critique. Cet effet est très sensible dans le mélange eau-acide isobutyrique que nous avons particulièrement étudié. Ainsi partant d'un mélange de titre $\tau = 0,36$, qui devient trouble vers 26° , nous avons trouvé que le trouble critique apparaît à 49° si on ajoute 1 o/o de benzène; à 44° pour 1 o/o de sulfure de carbone, 43° pour 1 o/o de butyrate d'éthyle; 32° pour 1 o/o d'acétate d'éthyle. Au contraire, 1 o/o d'acide acétique ajouté à ce mélange abaisse le point d'apparition du trouble à $18,5$, 1 o/o d'acide butyrique normal, à 23° . En somme, un corps non miscible à l'eau élève la température d'apparition du trouble tandis qu'un corps miscible à l'eau l'abaisse. Ainsi s'explique la diversité des nombres donnés par différents auteurs pour la température critique du mélange eau-acide isobutyrique: Smirnoff [44], $23^\circ, 75$; Faucon [45], $24^\circ, 7$;

Friedländer [46], $25^{\circ},8$; Rothmund [47], $24^{\circ},3$; Timmermans [48] de $25^{\circ},6$ à $26^{\circ},4$; les concentrations τ étant sensiblement toutes égales à $0,36$.

Un premier échantillon d'acide isobutyrique dit pur, de Rhône-Poulenc nous a donné une température critique de miscibilité avec l'eau égale à 26° ; mais cet échantillon, distillé, s'est révélé impur et les différents distillats ont donné des températures de miscibilité variant de 29° à 38° . Un second échantillon, fourni par la même maison Rhône-Poulenc, en solution aqueuse à 36 o/o, se trouble à 35° ; cet acide n'avait pas la même composition que le premier, bien que les étiquettes fussent identiques. Cet acide, rectifié, a donné des distillats dont la température de miscibilité a varié de $28^{\circ},5$ à $33^{\circ},5$. Un échantillon de Kahlbaum s'est révélé aussi impur que l'acide Rhône-Poulenc : sa température de miscibilité était de $35^{\circ},6$.

Après purification des distillats donnant les températures de miscibilité les plus basses (1), on obtient par distillation le mélange azéotropique d'eau et d'acide isobutyrique à $30,4$ o/o bouillant à $98^{\circ},6$ sous la pression normale. Ce mélange, abandonné à 18° , se sépare en deux couches ; une supérieure à $65,3$ o/o d'acide, une couche inférieure à $19,6$ o/o d'acide. C'est en mélangeant en proportions convenables des fractions de ces deux couches que nous avons obtenu le mélange I utilisé dans cette étude. Sa température critique, $25^{\circ},50$, est très proche de celle donnée par Timmermans pour l'acide isobutyrique pur [49] après une nouvelle détermination de la température critique de solubilité de cet acide.

Pour la préparation des autres mélanges nous avons toujours utilisé les produits purs pour recherches scientifiques ;

(1) Cette étude a été faite au Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Montpellier, avec la collaboration de M. P. Jaulmes, chargé d'agrégation, à qui j'adresse ici mes remerciements.

les concentrations adoptées sont celles données par les *Tables* de Landolt, Börnstein et Roth (4^e édition), p. 588. Les températures critiques des mélanges ainsi obtenus sont en bon accord avec celles trouvées par les auteurs cités dans ces *Tables*.

38. **Thermostat.** — Pour une étude optique de l'opalescence critique, il est nécessaire de maintenir la température du mélange uniforme et constante pendant quelques minutes. Le tube renfermant le mélange binaire, dont le volume n'excède pas 25 cm³, est placé au centre d'un récipient métallique renfermant 5 litres d'eau. La température est élevée par chauffage électrique, abaissée par remplacement d'une partie de l'eau par de l'eau plus froide. Ce récipient est isolé thermiquement de la caisse en bois qui le renferme par une couche de bourre d'amiante de 4 cm d'épaisseur; dans ces conditions j'ai pu maintenir constante à 0°,01, pendant une dizaine de minutes, au voisinage du tube, toute température ne différant de la température de la salle que de quelques degrés.

Sur la figure 18, une vue en plan du thermostat montre l'emplacement de deux fenêtres fermées par des glaces qui permettent d'éclairer le mélange M et d'observer la lumière diffusée à 90° du faisceau incident.

39. **Ecrans.** — Toutes les mesures rapportées ici ont été faites visuellement, en utilisant les radiations de l'arc au mercure. Pour séparer les différentes raies, j'ai placé sur le faisceau incident les écrans suivants :

pour la raie indigo (4358 Å), un écran Schott CG3 (épaisseur 4 mm) et un écran Schott BG12 (épaisseur 2 mm),

pour la raie verte (5461 Å), un écran à l'acide picrique, une gélatine verte et un écran Corning au didyme (épaisseur 2 mm),

pour les raies jaunes ($5770 \text{ \AA}$ et $5791 \text{ \AA}$), un écran à l'acide picrique et un écran à l'éosine.

Les écrans à l'acide picrique et à l'éosine sont obtenus en plongeant des plaques photographiques, débarrassées de leur bromure, dans des solutions alcooliques de ces deux colorants; un écran est constitué par deux plaques appliquées gélatine contre gélatine.

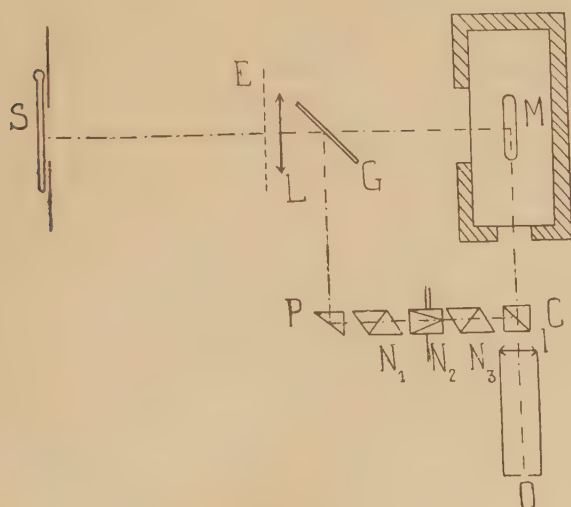


Fig. 18.

MESURES DE DIFFUSION

40. **Montage.** — Le montage est illustré par la figure 18. Le filet lumineux horizontal d'une lampe à vapeur de mercure S est projeté dans le tube M, renfermant le mélange binaire, par une lentille achromatique L. La lumière diffusée à 90° du faisceau incident tombe sur un cube de Lummer C, puis sur une lentille achromatique l qui donne, de la trace du faisceau dans le tube, une image sur l'ocille O. D'autre

part, grâce à une glace verticale G, inclinée à 45° sur le faisceau incident, on peut renvoyer à angle droit de ce faisceau une partie de la lumière incidente. Par réflexion sur la face hypoténuse d'un prisme à réflexion totale P et sur le cube de Lummer C, on obtient une image de la lampe à vapeur de mercure sur l'ocilleton O. Un train de trois polariseurs N_1 , N_2 , N_3 , placé entre C et P permet de réduire à volonté l'éclat de cette dernière image. Nous avons ainsi réalisé un *photomètre sans écran diffusant*, permettant de bonnes mesures visuelles même sur la source de faible éclat que constitue le faisceau diffusé par le mélange binaire à quelques degrés du point critique.

Il est très important d'utiliser pour le système de réduction un train de trois polariseurs, car d'une part, la lumière réfléchie par la glace G et le prisme à réflexion totale P est fortement polarisée et d'autre part la lumière émergente du troisième polariseur doit subir encore une réflexion sur la face argentée du cube de Lummer. On sait aussi que la méthode des trois nicols permet d'obtenir des facteurs de réduction plus grands que ceux qu'on obtient avec deux nicols et que la lumière parasite qui émerge d'un système de trois nicols à l'extinction est quatre fois plus faible que celle qui émerge de deux nicols croisés. Enfin le polariseur mobile N_2 est un *polariseur à champ normal* (prisme d'Ahrensen); au cours de sa rotation, il ne déplace pas l'image de la lampe par rapport à l'ocilleton.

Les sections principales des nicols N_1 et N_3 sont parallèles. L'égalité d'éclat des plages du cube de Lummer étant obtenue pour deux orientations de la section principale de l'analyseur N_2 , de part et d'autre de l'extinction, faisant entre elles l'angle 2α , nous posons que la constante de Lord Rayleigh est proportionnelle à $\sin^4 \alpha$.

41. **Résultats.** — J'ai reporté ici les résultats d'une série de mesures effectuées sur la lumière diffusée par le mélange I

(eau-acide isobutyrique) dans un intervalle de température d'environ 5° au-dessus du point critique. Dans le tableau XVII, j'ai désigné par $\log R_B$, $\log R_V$, $\log R_J$ les valeurs de $\log \sin^4 \alpha$ pour les radiations indigo, verte et jaune de l'arc au mercure; ce sont encore, à une même constante additive près, les logarithmes des constantes de lord Rayleigh relatives à ces trois radiations.

Les courbes de la figure 19 ont été obtenues en portant : en abscisses, $\Delta T = T - T_c$; en ordonnées, $\log R_B$ (courbe B), $\log R_V$ (courbe V), $\log R_J$ (courbe J).

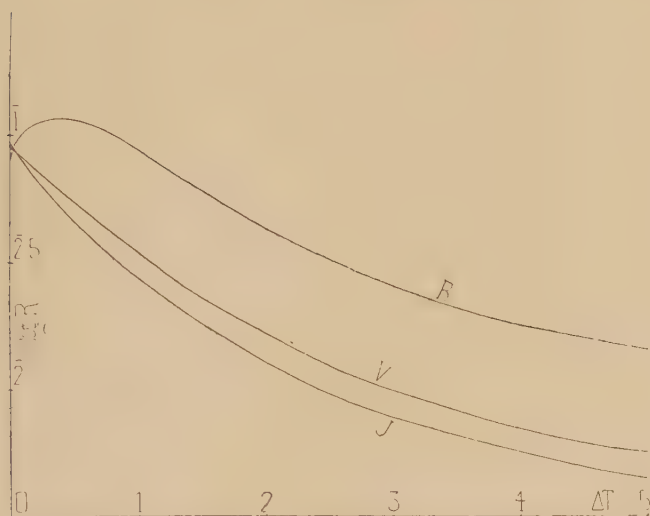


Fig. 19.

La diffusion suit sensiblement la loi en λ^{-4} jusqu'à $0^{\circ},70$ du point critique. On remarque en effet, que pour $\Delta T > 0^{\circ},70$, les trois courbes peuvent se déduire l'une de l'autre par une translation parallèle à l'axe des ordonnées. La différence $\log R_B - \log R_V$, pour $\Delta T > 0^{\circ},70$, est sensiblement constante et égale à $0,41$ tandis que $\log \lambda_V^4 - \log \lambda_B^4 = 0,39$ (λ_V et λ_B sont respectivement les longueurs d'ondes des raies

TABLEAU XVII

ΔT	$\log R_B$	$\log R_B - \log R_v$	$\log R_v$	$\log R_v - \log R_f$	$\log R_f$	$R_f \times \Delta T$
0°	$\bar{2},875$	- 0,091	$\bar{2},966$	- 0,006	$\bar{2},972$	0
0°, 12	$\bar{1},016$	+ 0,102	$\bar{2},914$	+ 0,012	$\bar{2},902$	96
0°, 35	$\bar{1},062$	0,262	$\bar{2},800$	0,038	$\bar{2},762$	321
0°, 90	$\bar{2},975$	0,403	$\bar{2},572$	0,082	$\bar{2},490$	278
1°, 34	$\bar{2},834$	0,419	$\bar{2},415$	0,125	$\bar{2},290$	261
2°, 10	$\bar{2},602$	0,418	$\bar{2},184$	0,108	$\bar{2},076$	250
2°, 51	$\bar{2},510$	0,422	$\bar{2},088$	0,106	$\bar{3},982$	241
3°, 42	$\bar{2},338$	0,414	$\bar{3},924$	0,104	$\bar{3},820$	226
4°, 14	$\bar{2},240$	0,406	$\bar{3},834$	0,114	$\bar{3},720$	217
4°, 72	$\bar{2},168$	0,387	$\bar{3},781$	0,111	$\bar{3},670$	221

verte et indigo). De même $\log R_v - \log R_j$ s'écarte peu de la valeur moyenne 0,105 alors que $\log \lambda_j - \log \lambda_v = 0,099$ (λ_j , longueur d'onde moyenne des deux raies jaunes).

Pour $\Delta T < 0^{\circ},70$, l'absorption des faisceaux incident et diffusé devient très importante et change la loi en λ^{-4} en une loi en λ^{-n} avec $n < 4$. Au voisinage du point critique ($\Delta T = 0^{\circ},04$), n devient nul, puis il est négatif : ainsi la diffusion devient d'autant plus intense que la longueur d'onde est plus grande. Cette diminution de n au voisinage du point critique est exagérée, dans notre montage, par la profondeur du faisceau incident (6 cm). Elle montre cependant que même en réduisant la longueur des trajets dans le mélange, des rayons incident et diffusé, *les mesures de diffusion ne peuvent pas conduire à une loi correcte de la variation de l'opalescence, avec la longueur d'onde, au voisinage du point critique.*

J'ai vérifié enfin que le produit de R par ΔT est sensiblement constant dans le domaine de l'opalescence. Avec la raie jaune, la vérification est bonne à partir de $\Delta T = 3^{\circ}$ (Voir tableau XVII, dernière colonne). Il est donc légitime de poser comme nous l'avons fait au chapitre premier, que dans le domaine de l'opalescence, pour $\Delta T > 3^{\circ}$, la diffusion primaire varie sensiblement comme $\frac{1}{\Delta T}$.

MESURES D'ABSORPTION

42. Montage et méthode expérimentale. — Le montage utilisé n'est qu'une légère variante de celui précédemment décrit dans les mesures de diffusion. L'image de la lampe S donnée par L est reçue sur une porcelaine blanche placée en M (figure 20), au centre du thermostat. Les mélanges binaires II et III, très absorbants au point critique, sont placés en T_1 (épaisseur traversée : 2 cm.) ; les mélanges I et IV, moins

absorbants sont placés en T_2 (épaisseur traversée : 9 cm environ).

La méthode expérimentale est la suivante :

On suppose qu'à une température supérieure de quelques degrés à la température critique, l'absorption apparente due à l'opalescence est négligeable : effectivement, jusqu'à environ 1° du point critique, l'intensité du faisceau qui a traversé le mélange binaire ne paraît pas sensiblement diminuer

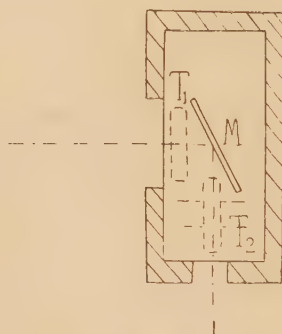


Fig. 20.

quand on s'approche du point critique ; soit alors $2\alpha_0$ l'angle des deux positions de l'analyseur qui ramènent à l'égalité d'éclat les plages du cube de Lummer ; on a

$$(1) \quad I_0 = I' \sin^4 \alpha_0$$

(I_0 , intensité du faisceau qui traverse le mélange, I' , intensité du faisceau qui sort du premier polariseur, N_1).

Si $\Delta T < 1^\circ$, l'absorption due à l'opalescence réduit l'intensité I_0 à une valeur I telle que

$$(2) \quad I = I_0 e^{-\mu x}$$

(μ , coefficient d'absorption ; x , épaisseur traversée). L'égalité des plages s'obtient alors pour un angle 2α tel que

$$(3) \quad I = I' \sin^4 \alpha.$$

On tire facilement des relations (1) (2) et (3)

$$(4) \quad \mu x = \log_e \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log_e \sin^4 \alpha_0 - \log_e \sin^4 \alpha.$$

Si la loi de variation de μ en fonction de λ est de la forme λ^{-n} , la courbe représentative de $\log \left(\log \frac{I_0}{I} \right)$ en fonction de $\log \lambda$ est une droite dont le coefficient angulaire est égal à n .

Toutes les absorptions qui ne sont pas dues à l'opalescence réduisent dans le même rapport I_0 et I et ne modifient pas la valeur de μ . En particulier, les absorptions sélectives des milieux traversés (diffusion moléculaire par l'eau du thermostat, coloration du mélange binaire, écrans colorés sur l'un des faisceaux) ne gênent plus dans la comparaison des coefficients d'absorption pour différentes longueurs d'ondes. Aussi avons-nous pu placer sur l'une des fenêtres du thermostat un verre bleu dans le double but :

1° de réduire, en lumière verte et jaune, les éclats des plages du cube de Lummer à des valeurs telles que l'œil apprécie plus facilement leur égalité ;

2° de rendre, pour les trois radiations, le rapport $\frac{I_0}{I'}$ suffisamment faible pour que les angles α_0 (et par suite α) soient inférieurs à 45° . Une légère rotation de l'analyseur N_2 provoque une variation *rapide* de l'éclat d'une des plages du photomètre : c'est une condition essentielle pour que les mesures visuelles soient précises et rapides.

Avec des brillances faibles et une variation rapide du contraste, l'erreur relative dans la mesure de $\frac{I}{I'}$ (ou de $\frac{I_0}{I'}$) est sensiblement indépendante de la valeur de ces rapports : les angles α voisins de 20° sont déterminés à $5'$ près ; l'erreur relative sur les rapports $\frac{I}{I'}$ et $\frac{I_0}{I'}$, qui est donnée par $4 \cot \alpha \Delta \alpha$, est inférieure à 2×10^{-2} et l'erreur relative sur

$\frac{I}{I_0}$ ne dépasse pas 4×10^{-2} . D'après la relation (2), l'erreur absolue sur μx est égale à l'erreur relative sur $\frac{I}{I_0}$; elle est par conséquent inférieure à 4×10^{-2} . Comme l'exposant n de λ , dans la loi de variation de l'opalescence avec la longueur d'onde, est donné par

$$\log_e \mu x = n \log_e \lambda + C^te$$

on voit enfin que l'erreur relative sur n vaut

$$(5) \quad \frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta(\mu x)}{\mu x \cdot \log_e \mu x}.$$

Ainsi avec le mélange I, au point critique, pour la raie indigo, nous trouvons $\log \frac{I_0}{I} = 1,335$; on en déduit $\mu x = 3,1$, $\log_e(\mu x) = 1,14$ et $\frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{80}$. Comme n est voisin de 3, on voit que l'erreur absolue sur n est de l'ordre de 0,04.

Puisque l'erreur absolue sur μx est sensiblement constante, de la formule (5) on déduit que l'erreur relative sur n est d'autant plus faible que μx est plus grand. Donc :

1° c'est au voisinage du point critique que nos mesures d'absorption donnent avec le plus de précision la loi de variation de l'opalescence avec la longueur d'onde. Rappelons qu'au contraire les mesures de diffusion ne sont correctes qu'à environ 1° du point critique;

2° on a intérêt à augmenter l'épaisseur traversée x . Mais on sait que par la méthode des trois nicols on peut encore mesurer avec précision des facteurs de réduction de l'ordre de 10^{-3} ; $\log \frac{I}{I_0}$ ne dépassera donc pas la valeur 3. D'autre part si nous voulons que l'angle α_0 soit inférieur à 45° , nous devons prendre $\log \frac{I}{I_0}$ voisin de 1 ($\sin^2 35^\circ = 0,10$). La valeur maximum de $\log \frac{I}{I_0}$ au point critique sera donc égale à 2 ou encore μx doit rester inférieur à 4,65. Or

pour les mélanges I et IV, en lumière indigo, μ au point critique est de l'ordre de 0,30 ; on doit prendre x voisin de 15 cm ; nous avons donc placé les tubes dans la position T_2 (épaisseur traversée : 9 cm) (fig. 20). Pour les mélanges II et III, μ est respectivement égal à 1,60 et 2,60 ; on doit prendre x voisin de 3 et 2 cm ; aussi avons-nous placé les tubes dans la position T_1 (épaisseur traversée : 2 cm).

43. Résultats. — MÉLANGE n° 1 (eau-acide isobutyrique).

Dans le tableau XVIII nous avons reporté les valeurs de $\log \sin^4 \alpha$ obtenues à différentes températures avec chacune

TABLEAU XVIII

ΔT	$\log \sin^4 \alpha$		
	Indigo	Vert	Jaune
3°,02	1,298	2,498	2,132
2°,20	1,290	2,506	2,125
1°,56	1,272	2,502	2,124
1°,20	1,242	2,495	2,135
1°,02	1,205	2,501	2,128
0°,80	1,155	2,452	2,155
0°,52	1,041	2,440	2,092
0°,34	2,902	2,355	2,022
0°,16	2,603	2,242	3,904
0°,06	2,285	2,004	3,732
0°,02	2,082	3,861	3,585
0°	3,972	3,802	3,550

des radiations indigo, verte et jaune. On peut encore traduire les résultats de ces mesures par les courbes B, V, J de la figure 21. Pour chacune de ces courbes, l'ordonnée du palier horizontal donne $\log \sin^4 \alpha_0$. On peut tirer de ce graphique, pour une valeur quelconque de ΔT , $\log \sin^4 \alpha_0 - \log \sin^4 \alpha$, c'est-à-dire encore $\log \frac{I_0}{I}$. Nous avons reporté dans le

tableau XIX les valeurs de $\log \frac{I_0}{I}$ et de $\log \left(\log \frac{I_0}{I} \right)$ pour les trois radiations indigo, verte et jaune, et pour des valeurs de ΔT où les mesures d'absorption restent encore précises.

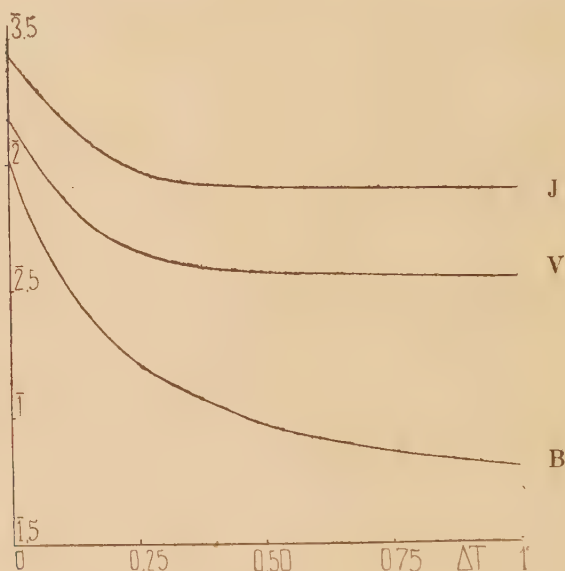


Fig. 21.

TABLEAU XIX

ΔT	Indigo		Vert		Jaune	
	$\log \left(\frac{I_0}{I} \right)$	$\log \left(\log \frac{I_0}{I} \right)$	$\log \left(\frac{I_0}{I} \right)$	$\log \left(\log \frac{I_0}{I} \right)$	$\log \left(\frac{I_0}{I} \right)$	$\log \left(\log \frac{I_0}{I} \right)$
0°	1,335	0,125	0,700	1,845	0,600	1,778
0°, 05	1,065	0,027	0,525	1,720	0,450	1,655
0°, 10	0,885	1,947	0,375	1,574	0,320	1,505
0°, 15	0,715	1,854	0,292	1,465	0,240	1,380
0°, 20	0,592	1,772	0,217	1,336	0,175	1,243
0°, 30	0,440	1,643	0,174	1,240	0,141	1,150

Enfin sur les graphiques de la figure 22, nous avons mesuré le coefficient angulaire des droites $\left(\log \left(\log \frac{I_0}{I}\right), \log \lambda\right)$ pour différentes valeurs de ΔT :

n diminue avec ΔT depuis la valeur 4 (obtenue pour $\Delta T = 0^{\circ},18$) jusqu'à la valeur 2,85 (obtenue pour $\Delta T = 0$).

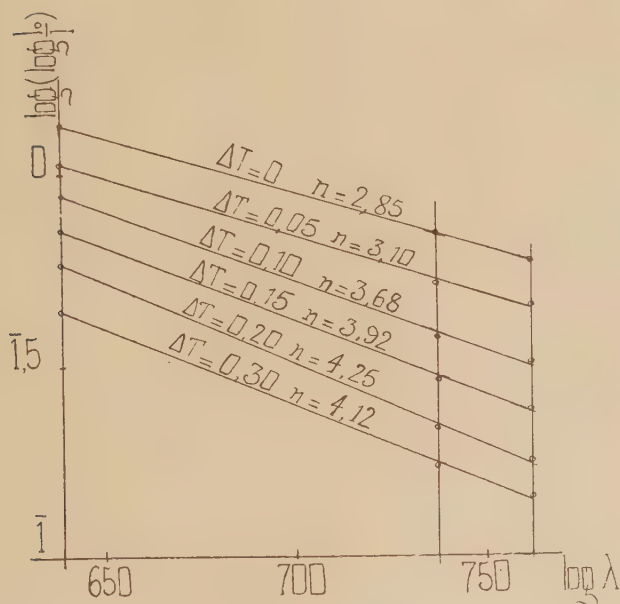


Fig. 22.

2° MÉLANGE n° II (hexane-nitrobenzène).

Dans le tableau XX sont reportées les valeurs de $\log \sin^4 \alpha$.

TABLEAU XX

ΔT	$\log \sin^4 \alpha$		
	Indigo	Vert	Jaune
$4^{\circ}, 12$	$\overline{1}, 220$	$\overline{2}, 660$	$\overline{2}, 302$
$2^{\circ}, 08$	$\overline{1}, 202$	$\overline{2}, 658$	$\overline{2}, 298$
$1^{\circ}, 66$	$\overline{1}, 192$	$\overline{2}, 664$	$\overline{2}, 290$
$1^{\circ}, 12$	$\overline{1}, 161$	$\overline{2}, 648$	$\overline{2}, 300$
$0^{\circ}, 72$	$\overline{1}, 062$	$\overline{2}, 630$	$\overline{2}, 282$
$0^{\circ}, 38$	$\overline{2}, 842$	$\overline{2}, 502$	$\overline{2}, 191$
$0^{\circ}, 14$	$\overline{2}, 272$	$\overline{2}, 304$	$\overline{2}, 025$
$0^{\circ}, 06$	$\overline{2}, 024$	$\overline{2}, 194$	$\overline{3}, 926$
$0^{\circ}, 03$	$\overline{3}, 935$	$\overline{2}, 148$	$\overline{3}, 898$
0°	$\overline{3}, 818$	$\overline{2}, 092$	$\overline{3}, 868$

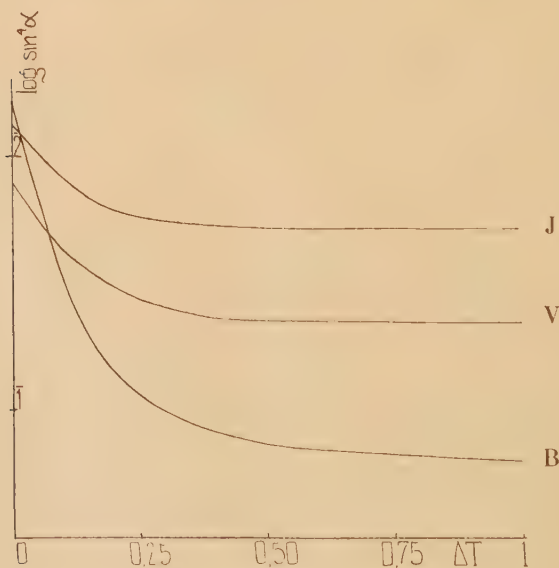


Fig. 23.

Les courbes B, V, J de la figure 23 donnent $\log \frac{I_0}{I}$, et par suite $\log \left(\log \frac{I_0}{I} \right)$ pour différentes valeurs de ΔT (voir tableau XXI).

TABLEAU XXI

ΔT	Indigo		Vert		Jaune	
	$\log \frac{I_0}{I}$	$\log \left(\log \frac{I_0}{I} \right)$	$\log \frac{I_0}{I}$	$\log \left(\log \frac{I_0}{I} \right)$	$\log \frac{I_0}{I}$	$\log \left(\log \frac{I_0}{I} \right)$
0°	1,400	0,146	0,563	1,750	0,435	1,638
0°, 05	1,230	0,090	0,490	1,690	0,380	1,580
0°, 10	1,005	0,002	0,412	1,615	0,318	1,502
0°, 15	0,903	1,946	0,345	1,538	0,265	1,423
0°, 20	0,742	1,870	0,277	1,442	0,217	1,336
0°, 30	0,503	1,702	0,199	1,300	0,145	1,161
0°, 40	0,385	1,585	0,152	1,180	0,120	1,080

Enfin les valeurs de n pour chaque valeur de ΔT ont été mesurées et reportées sur les graphiques de la figure 24 :

n reste constant et égal à 4 jusqu'au point critique.

3° MÉLANGE n° III (aniline-cyclohexane).

On observe une diminution de n quand on s'approche du point critique, mais cette variation, beaucoup plus faible que celle obtenue avec le mélange n° I, ne s'observe qu'à moins de 0°, 10 du point critique ; on trouve :

ΔT		0°, 15	0°, 10	0°, 05	0°
n		4,00	4,00	3,82	3,60

4° MÉLANGE n° IV (eau-triéthylamine).

Comme avec le mélange n° II, n reste constant et égal à 4 jusqu'au point critique.

Ainsi la loi d'Ornstein-Zernike n'est vérifiée par aucun des mélanges étudiés. Cependant, pour deux d'entre eux, on trouve une diminution de l'exposant n de λ^{-1} . Corrélativement on doit trouver une dissymétrie entre les diffusions avant et arrière de ces deux mélanges, mais cette dissymétrie, comme la diminution de n , doit être moins importante que celle prévue par la théorie d'Ornstein-Zernike.

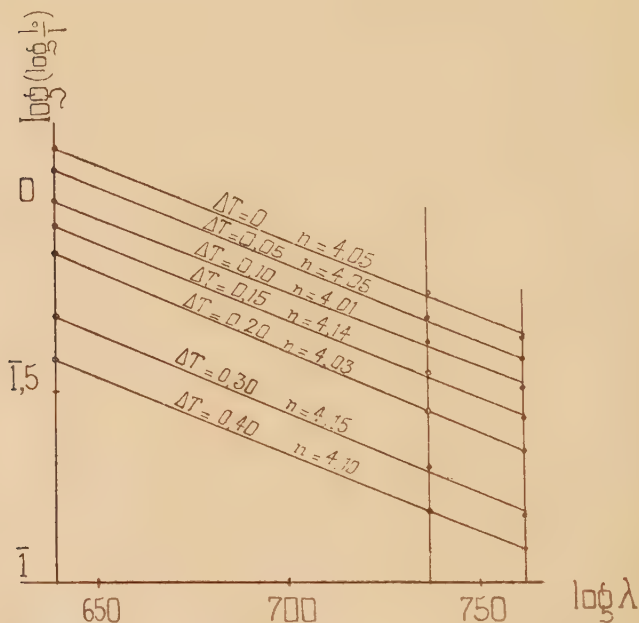


Fig. 24.

COMPARAISON DES DIFFUSIONS AVANT ET ARRIÈRE

Nous désignerons par θ l'angle de diffusion (c'est l'angle du rayon incident et du rayon diffusé) et nous dirons que la diffusion est avant si $\theta < \frac{\pi}{2}$, arrière si $\theta > \frac{\pi}{2}$. La comparaison des intensités et des couleurs portera toujours sur des faisceaux diffusés également inclinés sur la normale au faisceau incident; les angles de diffusion sont alors θ et $\pi - \theta$.

44. **Montage.** — Notre montage est analogue à celui réalisé par Ponte et Rocard [1]. J'en rappelle le principe.

Le volume diffusant, très petit, est supposé en M (fig. 25). Deux miroirs verticaux sont placés en M_1 et M_2 ($MM_1 = MM_2$)

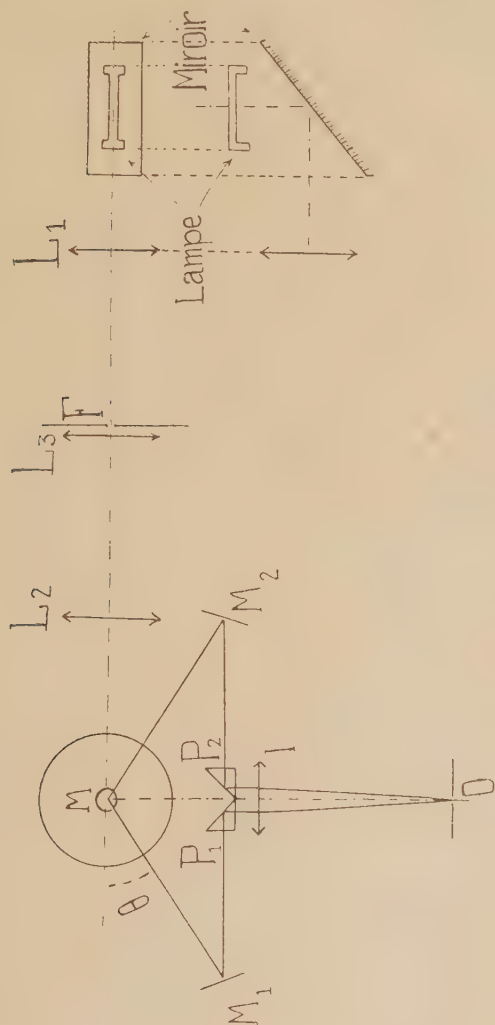


Fig. 25.

et les droites MM_1 et MM_2 sont également inclinées sur le faisceau incident ML . Au moyen de deux prismes à réflexion totale, P_1 et P_2 , et d'une lentille l , pour des orientations convenables des miroirs M_1 et M_2 , on obtient en O deux images superposées du point M , l'une due à la diffusion avant, l'autre due à la diffusion arrière. L'œil placé en O voit les deux moitiés de la lentille l éclairées uniformément par chacune de ces diffusions; on réalise ainsi un photomètre sans écran diffusant.

Dans ce montage les causes d'erreurs systématiques sont les suivantes :

1° Le point M se trouve à l'intérieur du mélange binaire qui, au voisinage du point critique, absorbe fortement les faisceaux incidents et diffusés. *Il faut donc que les trajets*

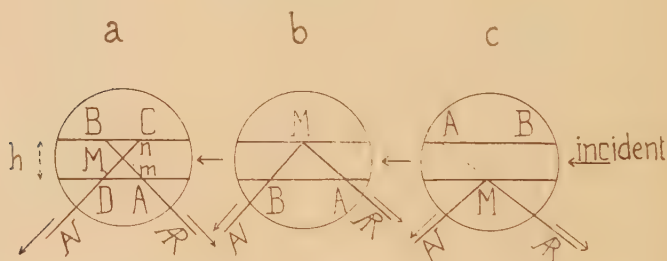


Fig. 26.

de ces faisceaux soient identiques pour la diffusion avant et pour la diffusion arrière. Si le mélange binaire est dans un tube cylindrique dont les génératrices sont verticales, le point M doit être pris sur l'axe (fig. 26 a).

2° Le volume diffusant ne peut être réduit à un point : on lui donne toujours une certaine profondeur h pour augmenter l'intensité de la diffusion. Ainsi on reçoit sur l'œilletton, non seulement la lumière diffusée par le point M , mais encore celle diffusée par tous les points du mélange situés

sur AB et CD, points dont les images se forment encore sensiblement au point O.

Si le point M est en arrière du volume diffusant (fig. 26 b), à cause de l'absorption le long du faisceau incident, tout point du mélange situé sur MB reçoit un éclaircissement plus faible qu'un point quelconque de MA. La diffusion arrière, qui est due à tous les points de MA, est donc systématiquement avantagée par rapport à la diffusion avant, qui provient de points situés sur MB.

Si le point M est en avant du volume diffusant (fig. 26 c), c'est au contraire la diffusion arrière qui est plus fortement réduite que la diffusion avant à cause de l'absorption le long du faisceau incident.

Enfin même si le point M est au centre du volume diffusant, l'absorption des faisceaux incident et diffusés avantage la diffusion arrière. A tout point m de AB on peut bien faire correspondre un point n de CD qui reçoit le même éclaircissement du faisceau incident ; mais les points les plus fortement éclairés sont ceux situés sur MA pour la diffusion arrière et ceux situés sur MC pour la diffusion avant. Comme les faisceaux diffusés par les points de MA sont moins absorbés que ceux diffusés par les points de MC, on voit que la diffusion arrière est encore avantagée.

On réduit ces erreurs systématiques en diminuant la profondeur du volume diffusant.

Ainsi, dans notre montage, le faisceau incident a une profondeur réduite à 2 mm. Son plan vertical de symétrie contient l'axe du tube. Sa hauteur est de 4 cm ; sa largeur, limitée par le tube, est de 2 cm.

Il reste à s'assurer qu'on reçoit en O les images d'un point M situé sur l'axe du tube. Pour cela, l'œilleton est percé dans du papier millimétré translucide. Par transparence, on voit s'y dessiner les deux images du volume diffusant. En agissant sur l'orientation des miroirs M_1 et M_2 , on amène le centre de chacune d'elles sur l'œilleton : on suit à

la loupe les déplacements des images, le réglage est terminé quand l'œilleton est vu à égale distance des bords verticaux du volume diffusant.

Ce réglage doit être fait à environ 1° du point critique, les deux images ayant alors sensiblement le même aspect et la même largeur. Au fur et à mesure que l'absorption augmente, on observe que l'image due à la diffusion avant reste uniformément éclairée tandis que celle due à la diffusion arrière diminue de largeur, son intensité décroissant rapidement d'un bord à l'autre (fig. 27). C'est qu'à mesure qu'on

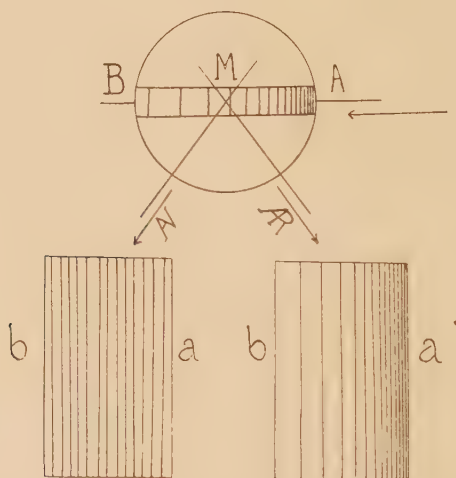


Fig. 27.

se rapproche du point critique l'intensité du faisceau incident décroît rapidement depuis A jusqu'à B à travers le mélange binaire. Dans l'image due à la diffusion avant, l'éclairement est sensiblement uniforme parce que la diffusion intense des points voisins de A est plus fortement absorbée que la diffusion plus faible des points voisins de B. Au contraire, dans l'image due à la diffusion arrière, l'ab-

sorption le long des faisceaux diffusés accentue la diminution d'éclairement quand on s'éloigne du bord a de l'image.

L'encombrement des tubes renfermant les mélanges binaires ne m'a pas permis de placer leur axe vertical. Je les ai inclinés dans le plan vertical de symétrie du faisceau incident : la section du tube par le plan horizontal de l'œilleton est une ellipse dont le grand axe est parallèle à la direction du faisceau incident ; pour le centre de cette ellipse, les trajets des faisceaux diffusés dans les directions θ et $\pi - \theta$ sont encore égaux. Pour le réglage, on déplace les miroirs jusqu'à ce que le point O apparaisse également distant des bords a et b , maintenant inclinés sur la verticale, dans chacune des images du volume diffusant.

Pour obtenir un faisceau incident vertical de 2 mm de profondeur, j'ai placé un miroir à 45° sous un arc au mercure dont le filet lumineux, horizontal, est parallèle au faisceau incident. L'image de la lampe est projetée par la lentille L_1 (fig. 25) sur une fente verticale F de 2 mm de large et 4 cm de haut. Cette fente est projetée en vraie grandeur, par la lentille L_2 , dans le mélange binaire. Une lentille de champ L_3 projette L_1 sur L_2 . Les miroirs M_1 et M_2 et l'ensemble des prismes P_1 et P_2 sont placés sur trois patins d'un banc d'optique. L'orientation des plateformes qui supportent les miroirs est réglable au moyen de vis tangentielles ; leur inclinaison sur le plan horizontal peut être modifiée en agissant sur trois vis calantes. Le thermostat est un récipient cylindrique en verre de quatre litres de capacité. Les mesures étant rapides, il suffit que les variations de température soient assez lentes pour que la température du mélange soit à chaque instant uniforme et égale à celle de l'eau qui le baigne.

45. Comparaison des intensités des diffusions avant et arrière. — Avec les mélanges binaires cités au début de ce

chapitre (Tableau XVI, p. 97), j'ai comparé les intensités des diffusions avant et arrière, l'angle θ étant égal à 53° .

Trois d'entre eux, les mélanges II (hexane-nitrobenzène), IV (eau-triéthylamine) et V (sulfure de carbone-alcool méthylique) ont montré une symétrie parfaite jusqu'au point critique. Lorsque les deux phases précipitent l'une dans l'autre, c'est la diffusion avant qui devient brusquement moins intense et plus jaune. Cette dissymétrie, observée par Ponte et Rocard, est en sens inverse de celle prévue par la théorie d'Ornstein et Zernike. On sait (§ 43) que l'absorption des mélanges II et IV suit la loi en λ^{-4} jusqu'au point critique.

Avec les trois autres mélanges, I (eau-acide isobutyrique), III (aniline-cyclohexane), VI (aniline-essence de térébenthine) j'ai observé, au voisinage du point critique, une diffusion avant plus intense que la diffusion arrière. Pour mesurer le rapport r des intensités de ces diffusions, j'ai placé sur le faisceau diffusé le plus intense des écrans neutres de densités connues. Voici les valeurs de r au point critique pour chacun de ces mélanges :

mélange	I	III	VI
r	2,24	1,66	1,15

Avec le mélange VI, la dissymétrie, *très faible*, n'apparaît qu'au voisinage immédiat du point critique : on s'explique ainsi qu'elle ait échappé à Ponte et Rocard qui n'étudièrent ce mélange qu'en lumière rouge.

Les mesures d'absorption sur les mélanges I et III au point critique conduisent à des lois de variation de l'opalescence en λ^{-n} avec $2 < n < 4$; corrélativement, les valeurs expérimentales de r sont inférieures à 4, qui est la valeur prévue par la théorie d'Ornstein et Zernike pour $\theta = 53^\circ$.

La dissymétrie des diffusions avant et arrière du mélange I devient mesurable à environ un demi-degré du point criti-

que. Les courbes de la figure 28 donnent, pour différentes valeurs de ΔT , les valeurs expérimentales de $\log r$ pour $\theta = 53^\circ$ et pour $\theta = 30^\circ$. Au point critique, pour $\theta = 30^\circ$, $\log r = 0,60$ donc $r = 4$, alors que la théorie d'Ornstein et Zernike prévoit pour r la valeur 14.

La planche II, b reproduit les clichés obtenus avec les mélanges I et II au voisinage immédiat du point critique : la plaque sensible remplace l'écilleton, les deux images ont été

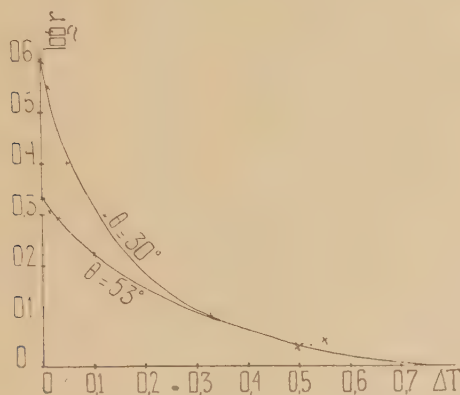


Fig. 28

séparées par une légère rotation des miroirs M_1 et M_2 . On remarque la différence d'aspect des diffusions avant et arrière signalée au paragraphe 44. La dissymétrie de ces diffusions apparaît nettement avec le mélange I ; avec le mélange II, le long de l'axe du tube, les deux images paraissent également éclairées.

46. Comparaison des couleurs des diffusions avant et arrière. — Rocard a montré que dans l'hypothèse d'Ornstein et Zernike on doit observer, au voisinage du point critique, en lumière incidente blanche, une différence de coloration entre les diffusions avant et arrière, cette dernière paraissant

plus rouge. C'est avec le mélange I, qui donne la plus forte dissymétrie dans la comparaison des intensités, que j'ai cherché à mettre ce phénomène en évidence.

La lumière incidente étant composée des radiations indigo, verte et jaune de l'arc au mercure, on doit s'attendre à trouver la diffusion avant plus « bleue » que la diffusion arrière. La comparaison des teintes n'est facile et correcte que sur des plages qui ont sensiblement le même éclat, aussi ai-je ramené à l'égalité les intensités des diffusions avant et arrière en plaçant, sur le faisceau incident, un nicol N_1 dont la section principale est verticale (fig. 29) et sur la diffusion avant un nicol mobile N_2 . On n'observe cependant pas de différence de teinte bien nette entre les diffusions avant et arrière.

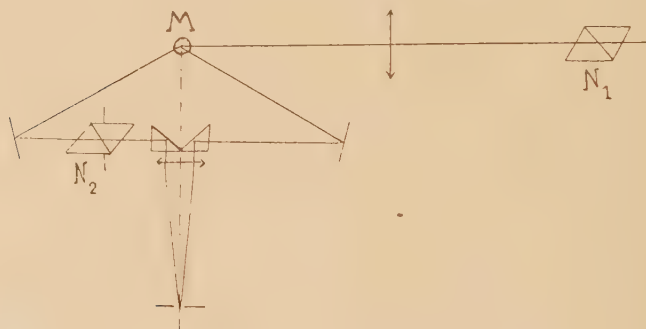


Fig. 29.

J'ai essayé de rendre la méthode plus sensible en ne conservant dans le faisceau incident que les radiations jaune et indigo, la raie verte étant absorbée par un écran à l'éosine; mais la lumière indigo est si faible que les deux plages paraissent également jaunes.

Les résultats négatifs de mes observations doivent être attribués au manque de précision de la méthode expérimentale puisque, comme le remarque Rocard, les particularités suivantes : symétrie des diffusions avant et arrière, au point

de vue intensité et couleur, coefficient d'absorption fini, loi en λ^{-4} , sont liées *logiquement* entre elles et toute théorie qui donne l'une conduit nécessairement aux autres. Mais tandis que le rapport des intensités des diffusions avant et arrière, prévue par la théorie d'Ornstein et Zernike est facile à calculer, *au point critique*, où il est indépendant du fluide étudié et égal à $\cotg^2 \frac{\theta}{2}$ (θ : angle de diffusion), la dissymétrie des couleurs, qui ne doit apparaître *qu'au voisinage du point critique*, est plus difficile à préciser *a priori*, même dans le cas d'un fluide pur, puisqu'il faudrait connaître, pour des températures voisines de la température critique, toutes les grandeurs qui interviennent dans l'équation d'Ornstein et Zernike (voir chapitre II, p. 84). Je vais montrer que si l'on a *mesuré* le rapport r des intensités des diffusions avant et arrière, pour des angles de diffusion θ et $\pi - \theta$, avec une radiation de fréquence ν , on peut *calculer* ce rapport pour une radiation de fréquence $\nu + \Delta\nu$ et cela quelle que soit la valeur de $\Delta T = T - T_c$.

Nous avons vu que la théorie d'Ornstein et Zernike conduit, pour la constante de Lord Rayleigh relative à l'angle de diffusion θ , à une expression de la forme

$$R(\theta) = \frac{\nu^4}{A + B\nu^2}$$

d'où l'on déduit

$$R(\pi - \theta) = \frac{\nu^4}{A + B'\nu^2}$$

avec

$$(1) \quad \frac{B}{B'} = \cotg^2 \frac{\theta}{2};$$

d'où enfin l'expression du rapport r

$$(2) \quad r = \frac{A + B'\nu^2}{A + B\nu^2}.$$

Au voisinage du point critique, pour un angle θ de quelques degrés, B' étant beaucoup plus grand que B , le rapport r augmente avec v ; il est donc plus grand pour le bleu que pour le rouge.

Au point critique, $A = 0$, le rapport $r = \frac{B'}{B}$ est indépendant de v : les diffusions avant et arrière auront même couleur.

Or au point critique, je n'ai pas trouvé pour r la valeur prévue par la théorie d'Ornstein et Zernike mais une valeur plus faible; j'en conclus que le terme A ne s'annule pas au point critique, mais que, comme le montre Rocard [36], il est de la forme $-v \frac{dp}{dv} + a$, a étant une constante. Comme on ne connaît pas *a priori* la valeur de A , la relation :

$$(3) \quad \frac{\Delta r}{r} = \left(\frac{2B'}{A + B'v^2} - \frac{2B}{A + Bv^2} \right) v \Delta v$$

ne permet pas de préciser la variation relative de r pour une variation de fréquence Δv de la radiation incidente. Mais l'élimination de A , B' et B entre les équations (1), (2) et (3), donnera $\frac{\Delta r}{r}$ en fonction de θ , de $\frac{\Delta v}{v}$ et des valeurs expérimentales de r . On trouve facilement

$$(4) \quad \frac{\Delta r}{r} = \frac{2(r-1)}{r} \cdot \frac{1 - r \operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2}}{1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2}} \cdot \frac{\Delta v}{v}.$$

Application numérique. — Nous avons reporté dans la formule (4) nos valeurs expérimentales de r pour différentes valeurs de ΔT et pour les angles $\theta = 53^\circ$ et $\theta = 30^\circ$. Les valeurs calculées pour $\frac{\Delta r}{r} : \frac{\Delta v}{v}$ sont indiquées dans le tableau XXII.

TABLEAU XXII

ΔT	$\theta = 53^\circ$		$\theta = 30^\circ$	
	r	$\frac{\Delta r}{r} : \frac{\Delta v}{v}$	r	$\frac{\Delta r}{r} : \frac{\Delta v}{v}$
$0^\circ, 60$	1	0	1	0
$0^\circ, 50$	1,10	0,20	1,10	0,19
$0^\circ, 25$	1,37	0,54	1,40	0,56
$0^\circ, 10$	1,70	0,62	1,93	0,84
0°	2,24	0,64	3,72	1,17

Supposons réalisée l'égalité des diffusions avant et arrière pour la raie verte ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$) au moyen du nicol N_2 . Si on éclaire en lumière indigo ($\lambda = 4385 \text{ \AA}$, $\frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{5}$) ou en lumière jaune ($\lambda = 5780 \text{ \AA}$, $\frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{17}$), la dissymétrie apparaît et l'on doit trouver, au point critique, pour r :

θ	53°	30°
r indigo	1,13	1,20
r jaune.	0,96	0,93

En pratique, à cause de la forte absorption subie par les radiations bleues et à cause de la faible sensibilité de l'œil pour ces radiations on est réduit à comparer les diffusions vertes et jaunes. La faible variation de r quand on passe du vert au jaune explique l'insuccès des comparaisons qualitatives. J'ai pu mesurer cette variation de la façon suivante :

La température du mélange I est amenée au voisinage immédiat du point critique, l'angle de la diffusion avant est pris égal à 30° . Par rotation du nicol N_2 on obtient l'égalité des plages en lumière verte : en lumière jaune, la diffusion arrière apparaît plus intense. Une glace sans tain placée

normalement sur le faisceau de la diffusion arrière ramène les deux plages à l'égalité d'éclat; on en déduit que le rapport des intensités avant et arrière en lumière jaune est de l'ordre de 0,92, en bon accord avec la valeur calculée ci-dessus.

On peut supposer que la faible différence de teinte rencontrée dans ces expériences provient de ce que le rapport r des intensités des diffusions avant et arrière reste inférieur à celui prévu par la théorie de Ornstein et Zernike : la formule (4) m'a permis de préciser l'importance des différences de teinte qu'on doit attendre des mélanges binaires dont la diffusion obéirait à la loi d'Ornstein et Zernike au voisinage du point critique.

Pour un angle θ fixé, $y = \frac{\Delta r}{r} : \frac{\Delta v}{v}$ est une fonction de r ; r varie de 1 à $\cotg^2 \frac{\theta}{2}$ quand $\Delta T \rightarrow 0$. Pour ces deux valeurs limites, y est d'ailleurs nul. L'étude des variations de y en fonction de r montre que y est maximum pour $r = \cotg \frac{\theta}{2}$ et que cette valeur maximum est $2 \operatorname{tg} \left(45^\circ - \frac{\theta}{2} \right)$.

Ainsi la *maximum* de y est la valeur 2 obtenue avec un angle de diffusion nul. Pour des angles θ qui ne sont pas nuls, ces maxima sont inférieurs à 2 et on les obtient pour des valeurs de r inférieures à celles qu'on doit attendre au point critique. Dans le tableau XXIII, j'ai reporté pour diffé-

TABLEAU XXIII

	0°	10°	20°	30°	60°	72°
$\cotg^2 \frac{\theta}{2}$	∞	130	32	14	3	1,90
$\cotg \frac{\theta}{2}$	∞	11,43	5,67	3,73	1,73	1,38
$2 \operatorname{tg} \left(45^\circ - \frac{\theta}{2} \right)$	2	1,68	1,40	1,15	0,54	0,32

rentes valeurs de l'angle θ : la valeur de r pour $\Delta T = 0$ ($\cotg^2 \frac{\theta}{2}$), la valeur de r qui donne la valeur maximum de y , ($\cotg \frac{\theta}{2}$), enfin cette valeur maximum, ($2 \operatorname{tg} (45^\circ - \frac{\theta}{2})$).

On voit que pour $\theta = 30^\circ$ le maximum de y s'obtient pour $r = 3,73$. Or, au point critique, j'ai mesuré $r = 4$; c'est donc *au voisinage immédiat du point critique qu'il faut chercher la plus grande différence de teinte*. De plus, un mélange qui vérifierait la loi d'Ornstein et Zernike ne permettrait pas d'observer une plus grande différence de teinte.

La comparaison des diffusions lorsque θ est inférieur à 30° , qui accumule les causes d'erreurs et les difficultés de réglage, ne permet d'ailleurs pas d'atteindre les valeurs de y indiquées dans la dernière ligne du tableau XXIII, car, au point critique, les valeurs observées pour r sont inférieures à $\cotg \frac{\theta}{2}$.

En résumé, dans la comparaison des intensités des diffusions avant et arrière, on peut, en diminuant l'angle de diffusion, rendre les intensités suffisamment différentes l'une de l'autre pour qu'on puisse déceler une dissymétrie très faible; la différence de teinte de ces deux diffusions ne peut être mise en évidence que par des mesures successives de r pour des radiations de longueurs d'onde différentes.

47. L'opalescence critique des mélanges binaires et la diffusion moléculaire du benzène. — Pour donner une idée de l'intensité de l'opalescence des mélanges binaires au point critique de miscibilité complète, j'ai comparé leurs constantes de Lord Rayleigh à celle du benzène. Cette comparaison se fait en deux temps.

1° On compare l'intensité diffusée par le benzène à celle diffusée par le mélange I à quelques degrés du point critique (l'absorption y est alors négligeable) en remplaçant dans le montage de diffusion le tube du mélange binaire par un tube rempli de benzène pur.

Pour l'ensemble des radiations vertes et jaunes, j'ai trouvé que le mélange I, pour $\Delta T = 4^{\circ}$, diffuse 25 fois plus de lumière que le benzène. Mais quand ΔT devient égal à $0^{\circ},40$ la diffusion du mélange passe de 1 à 10 (voir fig. 19). On peut conclure que le benzène diffuse 250 fois moins que le mélange n° I, à $0^{\circ},40$ du point critique.

2° Mais, pour $\Delta T = 0^{\circ},40$, j'ai pu mesurer avec précision le coefficient d'absorption du mélange en lumière indigo ; ce coefficient d'absorption est 3,5 fois plus faible qu'au point critique. *Donc au point critique, la constante de lord Rayleigh ou le coefficient d'absorption apparente en lumière indigo est 875 fois plus grand pour le mélange I que pour le benzène.*

On sait que Cabannes et Daure [50] ont trouvé pour la constante de Lord Rayleigh du benzène, avec la radiation $5440 \text{ \AA}$, la valeur $10,7 \times 10^{-6}$; on en déduit que le coefficient d'absorption apparente en lumière indigo est égal à 356×10^{-6} , c'est-à-dire 860 fois plus faible que celui du mélange I au point critique.

Je donne dans le tableau XXIV les coefficients d'absorption (1) en lumière indigo, pour chacun des mélanges au point critique et le rapport R de leur constante de Lord Rayleigh à celle du benzène.

TABLEAU XXIV

Mélange n°	I	II	III	IV
μ	0,31	1,61	2,58	0,30
R	860	4500	7800	850

(1) Ces coefficients ont été mesurés pour les quatre mélanges, le tube dans la position T₁ (fig. 20) ; l'épaisseur traversée, exactement mesurable, est alors égale à 2 cm.

RÉSUMÉ

Première Partie

L'étude expérimentale de l'effet Cabannes-Daure m'a montré :

1^o que le facteur de dépolarisation est égal à $6/7$;

2^o que la répartition des intensités entre les différentes fréquences est en désaccord avec la répartition prévue par la théorie des spectres Raman de rotation, les maxima des branches P et R venant se confondre avec la raie fondamentale ;

3^o que pour les liquides à molécules homopolaires (benzène, sulfure de carbone) *l'intensité globale* de l'effet Cabannes-Daure est bien celle du spectre de rotation, tandis que pour les liquides à molécules fortement polaires (anhydride sulfureux, acide acétique) l'effet Cabannes-Daure est beaucoup plus faible ;

4^o que la branche Q relative à la vibration *i* est légèrement étalée dans les spectres de diffusion moléculaire des deux premiers liquides et paraît aussi monochromatique que la vibration I avec les deux derniers.

5^o *Conclusions théoriques.* — J'en ai conclu que le spectre continu qui entoure la raie excitatrice doit être attribué à l'étalement d'une partie de la diffusion anisotrope par les fluctuations d'orientation des molécules.

L'arrangement en groupements cybotactiques, qui limite les orientations relatives des axes des molécules, change le poids statistique des niveaux de rotation de telle sorte que les maxima d'intensité des branches P et R se trouvent

ramenés à la première raie de rotation, la plus proche de la raie fondamentale, c'est-à-dire pratiquement confondus avec celle-ci.

En présence de forts moments permanents, les fluctuations d'orientation d'un grand nombre de molécules se réduisent à des oscillations de part et d'autre d'une position d'équilibre; la diffusion anisotrope d'une molécule oscillante se retrouve en entier dans la branche Q; ainsi s'explique la faible intensité de l'effet Cabannes-Daure dans les molécules fortement polaires.

Le léger étalement de la branche Q apparaît seulement par diffusion dans un liquide homopolaire: il est donc lié à la rotation des molécules. Le champ de force intermoléculaire provoque la multiplicité des fréquences correspondant aux transitions $j \rightarrow j$ qui donnent la branche Q de rotation.

Deuxième Partie

1° J'ai mesuré le facteur de dépolarisation ρ de la lumière diffusée à 90° du faisceau incident par quatre mélanges binaires. Contrairement aux résultats de Andant et Rocard, j'ai trouvé qu'à mesure qu'on se rapproche de la température critique de miscibilité complète, ρ diminue, passe par un minimum de l'ordre de 0,005 et augmente rapidement au voisinage immédiat du point critique. La partie rectiligne et descendante de la courbe représentative de ρ en fonction de ΔT traduit une polarisation complète de la lumière d'opalescence. En supposant la diffusion primaire complètement polarisée, j'ai rendu compte de l'augmentation rapide de ρ au voisinage immédiat du point critique par l'existence d'une diffusion secondaire, partiellement dépolarisée, dont l'intensité croît alors plus rapidement que celle de la diffusion primaire.

2° J'ai obtenu la loi de variation de l'opalescence avec la longueur d'onde en mesurant les coefficients d'absorption apparente de quatre mélanges binaires pour les radiations visibles de l'arc au mercure. L'absorption varie comme λ^{-n} . Avec les mélanges hexane-nitrobenzène et eau-triéthylamine, n reste constant et égal à 4 dans tout le domaine d'opalescence. Avec les mélanges eau-acide isobutyrique et aniline-cyclohexane, n d'abord égal à 4 diminue et devient respectivement égal à 2,90 et 3,60 au point critique.

3° J'ai vérifié que la diffusion dans deux directions également inclinées sur le faisceau incident garde la même intensité lorsque n est égal à 4, et que la dissymétrie apparaît lorsque n est inférieur à 4. J'ai étendu la comparaison des diffusions avant et arrière à deux nouveaux mélanges : sulfure de carbone — alcool méthylique, aniline — essence de térébenthine ; ce dernier a montré une légère dissymétrie qui avait échappé à Ponte et Rocard.

4° J'ai montré, par le calcul, que la différence des couleurs des diffusions avant et arrière, corrélative d'un écart à la loi en λ^{-4} , est beaucoup plus difficile à observer que la dissymétrie des intensités.

J'ai pu cependant mesurer, sur le mélange eau-acide isobutyrique au point critique, la variation du rapport des intensités des diffusions avant et arrière, quand on éclaire successivement en lumière jaune et en lumière verte : la variation observée est en bon accord avec celle prévue par le calcul.

5° *Conclusions théoriques.* — Mes expériences ont montré que la théorie d'Ornstein et Zernike n'est vérifiée sur aucun de mes mélanges. Cependant on ne peut nier l'existence d'une correction, genre Ornstein-Zernike, qui est mesurable sur certain d'entre eux. Il faut donc conclure, que la corrélation entre les fluctuations de deux volumes élémentaires voisins, calculée par ces auteurs, est trop forte ou tout au moins que l'effet de cette correction est masqué par un phé-

nomène beaucoup plus important, mis en évidence par Rocard dans sa théorie, à savoir, l'existence de forces capillaires qui prennent naissance dans toute distribution hétérogène des molécules et qui travaillant contre les fluctuations de densité (ou de concentration) rendent différent de zéro le travail de fluctuation au point critique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. CABANNES (avec la collaboration de Y. Rocard). — *La diffusion moléculaire de la lumière*. Les Presses Universitaires de France, Paris, 1929.
- [2] J. CABANNES et Y. ROCARD. — *Journal de Physique*, **10** (1929), p. 52.
- [3] G. MANNEBACK. — *Zeit. f. Physik*, **62** (1930), p. 224.
- [4] S. BHAGAVANTAM. — *Indian Journal of Physics*, **7** (1932), p. 107.
- [5] G. PLACZEK et E. TELLER. — *Zeit. f. Physik.*, **81** (1933), p. 209.
- [6] E. AMALDI et G. PLACZEK. — *Zeit. f. Physik*, **81** (1933), p. 259.
- [7] J. CABANNES et P. DAURE. — *Comptes Rendus*, **186** (1928), p. 1533.
- [8] C. V. RAMAN et K. S. KRISHNAN. — *Proc. Roy. Soc. London*, **A. 122** (1929), p. 23.
- [9] S. VENKATESWARAN. — *Nature*, **128** (1931), p. 870.
- [10] J. WEILER. — *Zeit. f. Physik*, **68** (1931), p. 782.
- [11] Y. ROCARD. — *Annales de Physique*, **10** (1928), p. 116.
- [12] E. F. BARKER. — *Physical Review*, **37** (1931), p. 330.
- [13] C. V. RAMAN et S. BHAGAVANTAM. — *Indian Journal of Physics*, **6** (1931), p. 353.
- [14] S. VENKATESWARAN. — *Philosophical Magazine*, **14** (1932), p. 258.
- [15] W. HANLE. — *Annalen der Physik*, **11** (1931), p. 885.
- [16] A. KASTLER. — *Journal de Physique* (7), **4** (1933), p. 406.
- [17] S. P. RANGANADHAM. — *Indian Journal of Physics*, **7** (1932), p. 353.
- [18] J. CABANNES et A. ROUSSET. — *Annales de Physique*, **19** (1933), p. 229.
- [19] C. R. BAILEY et A. B. D. CASSIE. — *Proc. Roy. Soc. London*, **A. 132** (1931), p. 236.
- [20] J. CABANNES. — *Transactions of the Faraday Society*, **25** (1929), p. 800.
- [21] S. BHAGAVANTAM. — *Indian Journal of Physics*, **6** (1931), p. 319.

- [22] R. O. HERZOG et H. C. KURDAR. — *Zeit. f. Physik*, **80** (1933), p. 217.
- [23] F. RASETTI. — *Zeit. f. Physik*, **61** (1930), p. 598.
- [24] B. TRUMPY. — *Zeit. f. Physik*, **84** (1932), p. 282.
- [25] J. WEILER. — *Physik. Zeit.*, **33** (1932), p. 489.
- [26] E. N. DA C. ANDRADE. — *Philosophical Magazine*, **17** (1934), p. 497.
- [27] G. W. STEWART. — *Rev. of Modern Physics*, **2** (1930), p. 116.
- [28] SPANGLER. — *Physical Review*, **46** (1934), p. 698.
- [29] BENZ et STEWART. — *Physical Review*, **46** (1934), p. 703.
- [30] A. ROUSSET. — *Comptes Rendus*, **194** (1932), p. 2299; **197** (1933), p. 1033; **198** (1934), p. 1227.
- [31] A. ROUSSET. — *Journal de Physique* (7), **3** (1932), p. 555.
- [32] A. EINSTEIN. — *Annalen der Physik*, **33** (1910), p. 1275.
- [33] A. ANDANT et Y. ROCARD. — *Bull. Soc. Franç. de Physique*, 6 mars 1925.
- [34] L. S. ORNSTEIN et F. ZERNIKE. — *Physik. Zeit.*, **27** (1926), p. 761.
- [35] G. PLACZEK. — *Physik. Zeit.*, **31** (1930), p. 1052.
- [36] Y. ROCARD. — *Journal de Physique*, (7), **4** (1933), p. 165.
- [37] C. V. RAMAN et K. R. RAMANATHAN. — *Phil. Mag.*, **45** (1923), p. 213.
- [38] BATTACHARYA. — *Proc. ind. Assoc. for Cult. Sc.*, **8** (1923), 4^e partie.
- [39] KAMERLINGH ONNES et KEESOM. — *Comm. Labor. Leiden*, **104** (1908).
- [40] ANDANT. — *Thèses*, Paris, 1923.
- [41] S. RAMACHANDRA RAO. — *Ind. Journ. of Physics*, **2** (1927), p. 7.
- [42] R. FURTH. — *Ber. der Akad. in Wien*, **195** (1915).
- [43] F. ZERNIKE. — *Thèses*, Amsterdam, 1915.
- [44] SMIRNOFF. — *Zeit. für Physik*, **58** (1907), p. 667.
- [45] FAUCON. — *Annales de Physique et de Chimie*, 8^e série, **19** (1910), p. 70.
- [46] FRIEDLANDER. — *Zeit. für physikal. Chemie*, **38** (1901), p. 611.
- [47] ROTHMUND. — *Zeit. für physikal. Chemie*, **26** (1898), p. 433.
- [48] J. TIMMERMANS. — *Sc. Proceedings of the Royal Dublin Society*, **13** (1912), p. 332.
- [49] J. TIMMERMANS et Mlle Y. DELCOURT. — *Journ. de Chimie physique*, **31** (1934), p. 85.
- [50] J. CABANNES et P. DAURE. — *Comptes Rendus*, **184** (1927), p. 520.
- [51] A. ROUSSET. — *Comptes Rendus*, **198** (1934), p. 2152; **199** (1934), p. 716.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
PRÉFACE	I

PREMIÈRE PARTIE

Effet Cabannes-Daure.

<i>Chapitre premier.</i> — Considérations théoriques sur l'élargissement d'une raie spectrale par diffusion dans un liquide	4
<i>Chapitre II.</i> — Étude expérimentale de l'effet Cabannes-Daure	17
<i>Chapitre III.</i> — Les fluctuations d'orientation des molécules dans les liquides	46

DEUXIÈME PARTIE

Opalescence critique des mélanges binaires.

<i>Chapitre premier.</i> — La diffusion par le champ moléculaire et l'opalescence critique	63
<i>Chapitre II.</i> — Etude critique des théories de l'opalescence et de leurs vérifications expérimentales	79
<i>Chapitre III.</i> — Etude expérimentale de l'opalescence critique des mélanges binaires	97
RÉSUMÉ	129
BIBLIOGRAPHIE	133

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les molécules polaires.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 Mars 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

